PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 6 — 15. März 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 8 am 1. April 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Vorträge von der 12. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 6. und 7. Januar 1931 in Dresden.

O. Meißer und H. Martin, Beitrag zur Schaffung einer Zeitnormale äußerster Konstanz. S. 233.

Originalmitteilungen:

O. Reinkober, Die Zerreißfestigkeit dünner Quarzfäden. (Nach Versuchen gemeinsam mit G. Brümmel.) S. 243.

A. Kürten, Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung in organischen Flüssigkeiten. (Vorläufige Mitteilung.) S. 251.

M. A. Lewitsky, Die Wirkung des magnetischen Feldes auf die langwellige Strahlung des elektrischen Funkens. S. 252.

K. Lichteneckeru. K. Rother, Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung. S. 255.

L. Meyer, Bemerkung zu der Arbeit von R. Sänger: „Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation insbesondere unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit". S. 260.

L. A. Woodward, Über den Ramaneffekt des Hydroxylions. S. 261.

E. Bergmann und L. Engel, Über die Elektronenbeugung am 1,2-Dichloräthan. (Bemerkung zu den Versuchen von R. Wierl.) S. 263.

Gesuche. S. 264.

VORTRÄGE VON DER 12. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN–SACHSEN–SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 6. UND 7. JANUAR 1931 IN DRESDEN.

O. Meißer (Jena) und H. Martin (Jena), Beitrag zur Schaffung einer Zeitnormale äußerster Konstanz[1]). (Geophysikalische Forschungsarbeiten an der Reichsanstalt für Erdbebenforschung, unterstützt von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.)

a) Apparatur. O. Meißer (Jena).

Für genaue Frequenzmessungen besitzt die Physik bisher noch keine Zeitnormale, die in einigen Minuten die Sekunde stets reproduzierbar mit einer Konstanz und Sicherheit von 10^{-7} wiedergibt. Die mittlere Zeitsekunde selbst wird bekanntlich als 86 400ter Teil eines mittleren Sonnentages definiert. Zur Wiedergabe des Zeitmaßes benutzt man eine Uhr, deren wesentlicher Bestandteil ein schwingendes Pendel ist. Innerhalb 24 Stunden läßt sich das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kulminationen eines Fixsternes auf $\pm$ 0,02 Sek. bestimmen. Dadurch kann die Sekunde einer Sekundenpendeluhr für diesen Zeitraum auf höchstens $\pm 2{,}3 \cdot 10^{-7}$ sec sicher angegeben werden. Außerdem ist noch stillschweigend vorausgesetzt, daß der Uhrgang zwischen den einzelnen Kontrollen (nach astronomischer Zeitbestimmung oder indirekt nach korrigierten drahtlosen Zeitsignalen) konstant bleibt.

Die halbe Schwingungsdauer T eines freien Pendels von der reduzierten Pendellänge l beträgt bei der Erdschwere g in erster Annäherung

$$T = \pi \sqrt{\frac{l}{g}}. \qquad (1)$$

Um eine stets gebrauchsfertige Sekundennormale für kürzere Zeitintervalle (mehrere Stunden) zu besitzen, kann man ein freischwingendes invariables (l = konst.) Pendel an demselben Ort (g = konst.) benutzen. Solche Pendel, deren Dimensionen unveränderlich bleiben, gebraucht man seit langem in der Geophysik[1]), um die relative

1) Eine ausführliche Darstellung mit den experimentellen Einzelheiten erscheint in den „Ergänzungsheften für angewandte Geophysik" zu „Gerlands Beiträgen zur Geophysik".

1) R. v. Sterneck, Der neue Pendelapparat des k. k. militär-geographischen Instituts. Zeitschr. f. Instrumentenk. **8**, 157—171, 1888. Eine zusammenfassende Darstellung für relative Schweremessungen und ausführliche Aufführung auch der neuen Literatur s. O. Meißer, „Die Instrumente der gravimetrischen Aufschlußmethoden" in B. Gutenberg, Handbuch der Geophysik Bd. VI, 1. Lfg., S. 238 bis 312, 1931.

Schwere (Δg) gegenüber einer Basisstation (g_0) aus den Änderungen der Halbschwingungsdauer (dT) nach (1) als[1])

$$dT = -\frac{\Delta g}{g_0} \cdot \frac{T}{2} \qquad (2)$$

zu bestimmen. Wird das Zeitintervall zwischen Anfang und Ende beim Schwingen eines solchen $^1/_n$-Sekundenpendels auf $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ sec sicher erfaßt, so hat man nach m Minuten die Sekunde auf $\pm \frac{16{,}7}{n \cdot m} \cdot 10^{-7}$ sec genau, d. h. für ein Halbsekundenpendel ($n = 2$) genügte bereits eine Beobachtungszeit von $m = 9$ Minuten, wenn man eine Einheit der siebenten Dezimale für die Sekunde anstrebt.

In der Geophysik benutzt man die invariablen Pendel, um über die Schwingungsdauerdifferenzen an den einzelnen Orten die Schwerkraft zu finden. Aus dem Verlauf der Schwere an der Erdoberfläche, die ja in bezug auf das Potential von g eine Niveaufläche ist, läßt sich nach dem Greenschen Satz (Theorem von Clairaut) die theoretische Erdgestalt bestimmen. Für diese Zwecke der höheren Geodäsie beträgt die Genauigkeit von $\frac{\Delta g}{g}$ ungefähr 10^{-6}. Abweichungen von dem normalen Schwereverlauf gestatten Störungen in dem isostatischen Aufbau der obersten Erdkruste festzustellen. Diese können sich bis zu einigen 100 km Tiefen erstrecken. Neuerdings benutzt man Schwerefeldstörungen auch in kleineren Gebieten und von noch geringerer Größe, um mittels solcher gravimetrischen „Feinstrukturuntersuchungen" für praktische geologische Aufgaben Dichteinhomogenitäten der allerobersten Erdschichten (bis zu einigen km) festzustellen. Die Schwerdifferenz Δg kann zwar für nicht zu weite Strecken indirekt aus dem horizontalen Gradienten $\frac{\partial g}{\partial s}$ durch Integration gefunden werden, wobei man sich der Drehwaage nach Eötvös bedient. Für direkte Δg-Messungen jedoch dürfte abgesehen von statischen Schweremessern, die sich zur Zeit noch im Versuchsstadium befinden, nur das Pendel in Frage kommen. Die für praktische Zwecke erforderliche Genauigkeit in $\frac{\Delta g}{g}$ muß mit $2 \cdot 10^{-7}$ angegeben werden, um die gesuchten geologischen Schichten auch noch bei geringen Dichteunterschieden gegenüber dem umgebenden Nebengestein ermitteln zu können. Diese hohe Genauigkeit erfordert eine Zeitmessung der Pendelschwingungen nach (2) auf $dT \sim T \cdot 10^{-7}$ sec, d. h. für Halbsekundenpendel auf $5 \cdot 10^{-8}$ sec. Um auch bei Geländemessungen eine solche große Genauigkeit zu erzielen, ist das folgende Beobachtungsverfahren ausgearbeitet worden. Man registriert gleichzeitig an zwei Stationen die entsprechenden Pendelschwingungen mit gemeinsamen drahtlosen Signalen. Über die drahtlosen Einzelzeichen (Z) lassen sich die Schwingungen an verschiedenen Orten fiktiv nebeneinanderlegen, und man kann sofort die gesuchte Schwingungsdifferenz leicht ablesen. Fig. 1 zeigt schematisch einen solchen Pendelfilm. In die Sinuskurve wird durch eine Blende eine Nullmarke N

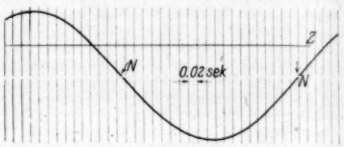

Fig. 1.

geschrieben, Z ist ein drahtloses Signal, auf das N bezogen wird. Für die zeitliche Interpolation zwischen N und Z werden Stimmgabelzeitmarken benutzt, die ein Geißlerrohr mit der Frequenz (50) einer Stimmgabel schreibt. Da man den Nulldurchgang N auf $1 - 2 \cdot 10^{-4}$ sec relativ zu Z bestimmen kann, genügt eine Beobachtungszeit von 60 min, um dT auf mindestens $8 \cdot 10^{-8} \cdot T$ sec zu erfassen. (Die Filmgeschwindigkeit beträgt 10—20 cm/sec, die dabei benutzte Registrierlampe verbraucht 2 Watt.) Um diese hohe Beobachtungsgenauigkeit ausnützen zu können, müssen alle übrigen Fehlerquellen sorgfältig vermieden werden.

Wenn daher im folgenden ein kurzer Überblick über den Gebrauch eines freischwingenden invariablen Pendels als Zeitnormale gegeben werden soll, wird es nur nötig sein, die für genaue relative Schweremessungen neuerdings erforderlichen Betrachtungen zu geben, d. h. die einzelnen Fehlerquellen und Korrektionen zu diskutieren, die die Schwingungsdauer beeinflussen[1]).

Die größte Sorgfalt muß man auf die Konstruktion der Pendel verwenden, damit die reduzierte Pendellänge l hinreichend konstant bleibt. Die bisher verwandten „Sterneck'schen" Pendel (s. Fig. 2, 1) erfüllten immerhin zeitlich begrenzt annähernd diese Forderung, doch für eine so weitgehende Konstanz, wie man sie nach dem obigen Ziele verlangen muß, sind alle theo-

1) Der Einfachheit halber werden hier nur die Differentialrelationen benutzt.

1) An dieser Stelle sei bemerkt, daß die dem Physiker bequem zugängliche Darstellung in F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 1930, Kap. 36 „Schwere" die neueren Fortschritte noch nicht berücksichtigt.

retischen Möglichkeiten auszuschöpfen, um evtl. Pendellängenänderungen unschädlich zu machen. Eine wesentliche Fehlerquelle erblickt man in

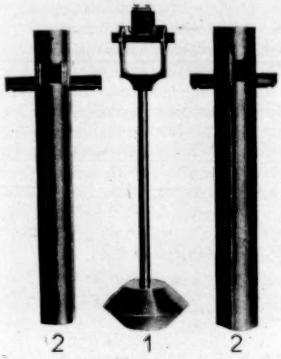

Fig. 2.

immerhin möglichen Schneidenverlagerungen ε, die ihrerseits bei einem mathematischen Pendel einen Fehler dT in T von

$$dT = \frac{\varepsilon \cdot T}{2\,l} \qquad (3)$$

bedingen. Um sich von den kleinen Verlagerungen weitgehend unabhängig zu machen, kann man die von Schuler[1]) neuerdings wieder betonte „Minimumrelation des Pendels" mit Vorteil heranziehen. Hat man einen Pendelkörper

Fig. 3.

(s. Fig. 3) und wird in verschiedenen Entfernungen $SA = s$ vom Schwerpunkt eine masselose Schneide angebracht, so erhält man in Abhängigkeit von s den in Fig. 4 wiedergegebenen Verlauf für T_s. Der Einfachheit halber ist die Schwingungsdauer in Einheiten der „Minimumschwingungsdauer" T_{min} für den ausgezeichneten Schwerpunktsabstand $s = \frac{l_{min}}{2}$ angegeben[1]). Benutzt man diese Eigenschaft des Pendels $\left(SA = \frac{l}{2}\right)$, so wird die reduzierte Pendellänge gegenüber Schneidenverlagerungen in erhöhtem Maße unempfindlich. Um zu sehen, wie

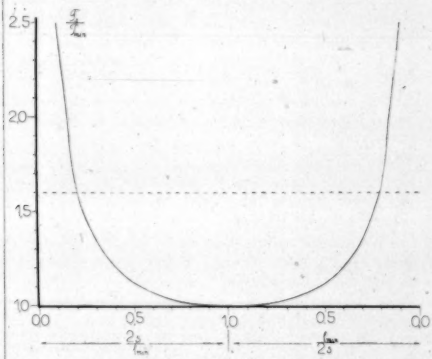

Fig. 4.

genau man diese Minimumbedingung $\left(s = \frac{l}{2}\right)$ einhalten muß, sind für gewisse Abweichungen von a mm in Fig. 5 die einer Schneidenverlage-

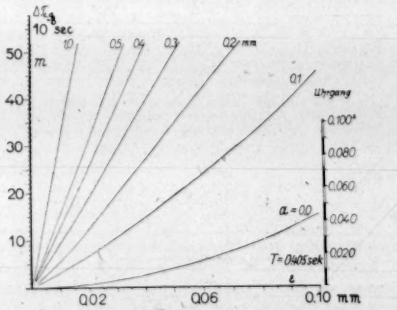

Fig. 5.

rung um ε mm entsprechenden Änderungen der Schwingungsdauer $(dT_{\varepsilon,a})$ für $T \sim 0{,}405$ sec graphisch dargestellt. Die rechte Ordinatenachse gibt die dT entsprechenden Werte für die Gangänderung einer Uhr mit dem Pendel für

1) M. Schuler, Ein neues Pendel mit unveränderlicher Schwingungszeit, Zeitschr. f. Phys. **43**, 547—554, ferner diese Zeitschr. Die Fehler unserer Zeitmessung und ein Vorschlag zur Verbesserung der astronomischen Uhren, **30**, 884—887, 1929.

1) Die zur Abszissenachse parallel gehende Gerade (- - - -) gibt die Bedingung für die Reversionspendel wieder.

$T = 0{,}405$ sec wieder, um eine anschauliche Vorstellung von den kleinen Zeitdifferenzen zu haben. Die Kurve $a = 0$ entspricht einem theoretischen „Minimalpendel", während die Kurve m (- - - -) für ein mathematisches Pendel, dem theoretisch ungünstigsten Grenzfall gilt. Aus praktischen Gründen wird man danach streben, die Minimumbedingung gut einzuhalten. Die entsprechende Schwerpunktsbestimmung wird am genauesten aus Schwingungsdauerbeobachtungen mit Zusatzkörpern am Pendel ausgeführt. Für die Feinabstimmung der Pendel (Gleichheit auf cr. $1 \cdot 10^{-7}$ sec) wählt man sich am besten einen Abstimmkörper im Schwerpunkt S (s. Fig. 3) für T und einen anderen an der Schneide bzw. in der Entfernung $AS \sim l$ für die Minimumbedingung. In Fig. 2,2 sind zwei stabförmige Minimalpendel wiedergegeben, deren glatte und einheitliche Form bereits gegenüber der Sternecksschen Bauart (Fig. 2, 1) für eine Konstanz wesentlich günstiger ist.

Wenn man durch diese neue Minimumbedingung für Pendel auch kleine vorkommende Schneidenverlagerungen unschädlich machen kann, so muß doch im Gegensatz zu allen bisher üblichen Darstellungen noch auf eine bekannte Fehlermöglichkeit hingewiesen werden, die die Unveränderlichkeit der Pendellänge über die Schneide beeinflussen kann. Die Halbschwingung T eines Pendels hängt von dem Krümmungsradius ϱ der Schneide näherungsweise nach[1])

$$T_\varrho = T_{\varrho=0}\left\{1 - \frac{\varrho}{2s} \pm \cdots\right\} \qquad (3a)$$

1) Vgl. F. W. Bessel, Berlin 1828; Jordan-Eggert, Handbuch d. Vermessungskunde, Bd. III, Stuttgart 1916. (Die folgende Ableitung ist der Übersicht halber einfacher gehalten).

An Hand von Fig. 5a soll die Ableitung, die im Prinzip von Bessel bereits stammt, für ein Pendel mit einer zylinderförmigen Schneide für einen sehr

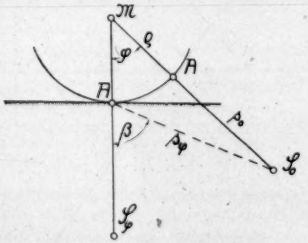

Fig. 5a.

kleinen Radius ϱ gegeben werden. In die Pendelgleichung 3b geht der Winkel φ und der Abstand Schwerpunkt-Schneide $= s$ mit dem auf S bezogenen Trägheitsmoment K_0 und der Masse M des Pendels ab; da das Glied $\frac{\varrho}{2s}$ relativ groß ist ($\varrho > 1\,\mu$), werden sich zeitliche Änderungen von ϱ recht störend in T bemerkbar machen können. Für die Konstanz von T ist somit auch bei Minimalpendeln mit Schneiden durch die Konstanz von ϱ eine Grenze gesetzt, und es muß daher diese evtl. Fehlerquelle besonders eingehend noch experimentell untersucht werden.

Selbstverständlich darf keine Schraube oder gar ein Spiegel eine Bewegungsmöglichkeit senkrecht zur Pendelschneide haben, da für eine relativ kleine Masse m, (Gesamtpendelmasse M) deren Abstand von der Schneide A (s. Fig. 3) b beträgt, bei einer Verrückung um db eine Schwingungsdaueränderung dT von

$$dT = -\frac{m}{2M} \cdot \frac{db}{s}\left(1 - \frac{2b}{l}\right) \cdot T \qquad (4)$$

eintritt. Für ein Quarzpendel ($T \sim 0{,}405$ sec, $M = 1$ kg) würde der Spiegel ($m = 5$ gr, $b = -30$ mm), wenn er um $db = {}^1/_{1000}$ mm „wackelt", bereits eine Unsicherheit in dT von $\sim 10^{-8}$ sec hervorrufen. Dieser Fehler ist konstruktiv meistens nicht hinreichend beachtet worden, er ließe sich nach (4) wesentlich verkleinern bzw. eliminieren, wenn man vertikal bewegliche Teile nur im Schwerpunkt S (s. Fig. 3) anbrächte, weil

ein;

$$\varphi'' + \frac{M \cdot s \cdot g}{K_0 + s^2 \cdot M} \cdot \sin\varphi = 0. \qquad (3b)$$

Für $\varphi = 0$ wird (s. Fig 5a) $s = s_0$ und man kommt zu der gewöhnlichen Halbschwingung T_φ. Macht jedoch das Pendel den Ausschlag φ, so ist für $s = s_\varphi$ und für $\varphi = \beta$ zu setzen. Die Ableitung von s_φ aus ϱ und s_0 mit dem Dreieck MAS_0 zu

$$s_\varphi^2 = (s + \varrho)^2 + \varrho^2 - 2\varrho\,(s + \varrho) \cdot \cos\varphi \qquad (3c)$$

kann man unterlassen, da die Größe $s_\varphi - s_0$ in ϱ quadratisch ist und überdies bei einem Minimalpendel kleine Änderungen von s vernachlässigt werden können. Einen Einfluß auf T erhält man jedoch aus der Verschiedenheit des wirksamen Winkel β von φ. Man sieht, daß man mit der Minimumbedingung dieser Fehlerquelle nicht beikommen kann. Um β auf φ zurückzuführen, bildet man sich für das Dreieck MAS_0 die Relationen

$$\left.\begin{aligned} s_\varphi \cdot \sin\beta &= (\varrho + s_0) \cdot \sin\varphi \\ s_\varphi \cdot \cos\beta &= (\varrho + s_0) \cdot \cos\varphi - \varrho \end{aligned}\right| \qquad (3d)$$

und erhält

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{1}{1 - \dfrac{\varrho}{s_0 + \varrho} \cdot \dfrac{1}{\cos\varphi}} \operatorname{tg}\varphi, \qquad (3e)$$

oder in den zulässigen Grenzen

$$\beta = \varphi\left(1 + \frac{\varrho}{s_0}\right). \qquad (3f)$$

Berücksichtigt man den Zusammenhang zwischen β und φ in der Differentialgleichung (3b), so ergibt sich die obige Formel (3a).

für $\varphi = \frac{l}{2}$ der rechte Klammerausdruck in (4) ganz allgemein null wird. Dieses Beispiel — eine vollständige Diskussion wird an anderer Stelle gegeben[1]) — soll nur zeigen, wie man sorgfältigst auf alle möglichen Fehlerquellen achten muß.

Die Formel (1) gilt für T nur bei unendlich kleinen Amplituden. Die strenge Lösung der Pendelgleichung führt bekanntlich auf elliptische Funktionen. Mit genügender Annäherung (bis auf 10^{-8} sec für 2,4° bei $T = {}^1/_2$ sec) kann man schreiben

$$T_\varphi = T_0 \cdot \left(1 + \frac{\varphi_m^2}{16}\right), \qquad (5)$$

wobei φ_m die jeweilige maximale Amplitude des Pendels beträgt. Um die Amplitudenkorrektion, die sich nur bei Federaufhängung eines Pendels beschränkt kompensieren läßt, möglichst klein zu halten, arbeitet man praktisch mit Amplituden in der Größenordnung von 20′–30′. Da außerdem die Dekremente ($\Lambda \sim 1{,}5 \cdot 10^{-4} \ldots 3 \cdot 10^{-5}$) klein sind, kann eine geringe Korrektion auf eine mittlere Amplitude für immer gleiche Arbeitsbedingungen bequem erreicht werden. Fig. 6

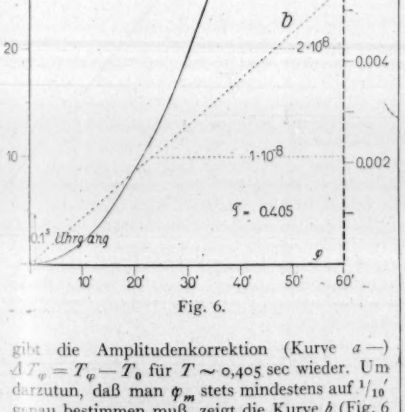

Fig. 6.

gibt die Amplitudenkorrektion (Kurve a —) $\Delta T_\varphi = T_\varphi - T_0$ für $T \sim 0{,}405$ sec wieder. Um darzutun, daß man φ_m stets mindestens auf ${}^1/_{10}{}'$ genau bestimmen muß, zeigt die Kurve b (Fig. 6 - - - -) die Änderung von ΔT_φ für $d\varphi = {}^1/_{10}{}'$ und stellt anschaulich den evtl. Korrektionsfehler als entsprechenden Uhrgang dar, wenn die halbe Schwingung des Uhrpendels 0,405 sec betragen würde. Im Gegensatz zu allen andern Korrektionen bei Pendelschwingungen läßt sich die Amplitudenkorrektion nur durch wirkliches Einsetzen berücksichtigen, evtl. höchstens nach den obigen Angaben stets auf einen gleichen Betrag halten.

Um den Temperatureinfluß auf die Schwingungsdauer möglichst klein zu machen, muß das Pendelmaterial entsprechend gewählt werden. Beträgt der Ausdehnungskoeffizient α, so ist die Änderung ΔT_{t^0} der Halbschwingung T für t^0

$$\Delta T_{t^0} = \frac{\alpha}{2} \cdot T \cdot t^0 = A \cdot t^0. \qquad (6)$$

Der sogenannte Temperaturkoeffizient A beträgt selbst für Quarzglas- bzw. Nickeleisenhalbsekundenpendel ($\alpha \sim 5 \cdot 10^{-7}$) noch cr. $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ sec. Die Größe A wird empirisch aus den Schwingungsdauern bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Um evtl. auch für einen größeren Temperaturbereich diese Korrektion noch zu verkleinern, kann man das Pendel aus Stoffen mit verschiedenen α bauen und so eine weitgehende Kompensation erreichen, ohne die sonstigen Forderungen nach einer möglichst invariablen Form zu verletzen. Entsprechende Versuche sind in Vorbereitung, um — wie theoretisch an anderer Stelle gezeigt wird — den Temperatureinfluß praktisch beseitigen zu können.

Eine weitere Korrektion rührt von der umgebenden Luft her. Einmal erleidet das Pendel einen Auftrieb (hydrostatische Korrektion), andererseits bedingt die mitschwingende Luft eine Vergrößerung der Pendelmasse (hydrodynamische Korrektion). Beide Wirkungen werden in eine empirische Konstante B gemäß

$$\Delta T_d = B \cdot (d - d_m) \qquad (7)$$

zusammengefaßt, wobei d die relative Luftdichte bezogen auf 0° und 760° mm Hg ist. Zu einer größenordnungsmäßigen Angabe diene, daß der Luftdruckeinfluß für Sterneckhalbsekundenpendel bei einem spez. Gewicht von 8 ungefähr $0{,}7 \cdot 10^{-7}$ sec für 1 mm Hg beträgt. Um von dieser Luftdichtekorrektion unabhängig zu werden, läßt man die Pendel stets bei derselben konstanten Luftdichte schwingen. Damit das logarithmische Dekrement Λ (bezogen auf die volle Periode!) klein bleibt, ist man schon länger zu evakuierbaren Apparaten (cr. 0,1 — 50 mm Hg) übergegangen. Die gemessenen Dekremente sind für Luftdruck $\Lambda \sim 1 \cdot 10^{-4}$ und bei einem Vakuum von einigen mm Hg $\Lambda \sim 3 \cdot 10^{-5}$, so daß man praktisch in luftverdünntem Raum annähernd 7 Stunden bequem noch beobachten kann.

Von der Aufstellung des Pendelstativs hängt die „Mitschwingkorrektion" ab. Wenn das

1) Siehe Anm. 1 auf S. 233 l. d. A.

Pendel auf dem Apparat schwingt, so übt es auf das Lager einen Horizontalzug $\mathfrak{H}$ (s. Fig. 7) aus. Die kleine Verschiebung y des Lagers, die bei den üblichen Apparaten in der Größenordnung von einigen Einheiten in $10^{-6} \ldots . 10^{-5}$ mm

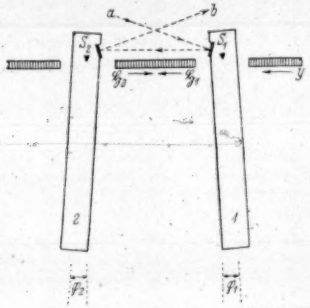

Fig. 7.

liegt, bedingt eine Korrektion γ in der Halbschwingung T

$$\gamma = \frac{T \cdot y}{2\,l \cdot v_m}, \tag{8}$$

die für jede Aufstellung neu bestimmt werden muß. Hier lag es nahe, den Einfluß des Mitschwingens dadurch zu kompensieren, daß man zwei gleiche Pendel auf demselben Stativ mit einer Phasenverschiebung von 180° und gleichen Amplituden schwingen läßt. Aus der Fig. 7 sieht man, daß sich in diesem Falle die beiden horizontalen Kräfte $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{H}_2$ aufheben. Die mathematische Behandlung der gekoppelten (Kopplungskoeffizient $\sim 10^{-5}$) Schwingungen führt für annähernd gleiche Pendel d. h. bei fast Resonanz (T_1 und T_2 sind bis auf $10^{-5} \ldots . 10^{-7}$ meistens praktisch gleich) für die momentanen Schwingungsdauern T_{im} zu den Ausdrücken[1])

$$\left.\begin{aligned} T_{1m} &= T_{10} + \gamma \cdot \left(1 + \frac{a_2}{a_1} \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\right) \\ T_{2m} &= T_{20} + \gamma \cdot \left(1 + \frac{a_1}{a_2} \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\right) \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wobei a_1 und a_2 die maximalen Amplituden und $\varphi_1 - \varphi_2$ die Phasenverschiebung der Pendel 1 und 2 bezeichnet. Da bei genügender Gleichheit der Pendel die Größen $\varphi_1 - \varphi_2$ und $\frac{a_2}{a_1}$ über einige Stunden sich nur wenig ändern, kann man die Formeln (9) für die Reduktion „auf starres Stativ" benutzen. Die Ausdrücke (9) zeigen, daß man die Mitschwingkorrektion gemäß den obigen Bedingungen praktisch eliminieren kann $\left(\frac{a_2}{a_1} = 1,\ \varphi_1 - \varphi_2 = \pi\right)$. Außerdem läßt sich auch mit den Relationen (9) γ bestimmen, das bei den üblichen Apparaten in der Größenordnung von 10^{-6} sec liegt.

Soll schließlich noch der Einfluß der Bodenbewegung eliminiert werden — die Pendel sind sehr schwach gedämpft — so macht man von der überaus einfachen Anordnung Gebrauch, die Vening-Meinesz[1]) entwickelt hat, um die Pendelschwingungen auf dem Meere im Unterseeboot von der horizontalen Bodenbewegung zu befreien. Hat man zwei Pendel 1 und 2 auf demselben Stativ, so lauten, wenn y die horizontale Bodenbewegung in der gemeinsamen Schwingungsebene und k der Dämpfungsfaktor bedeutet,

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1'' + 2k_1 \cdot \varphi_1' + \left(\frac{\pi}{T_1}\right)^2 \cdot \varphi_1 &= -f_{12} \cdot y'' \\ \varphi_2'' + 2k_2 \cdot \varphi_2' + \left(\frac{\pi}{T_2}\right)^2 \cdot \varphi_2 &= -f_{21} \cdot y'' \end{aligned}\right\}. \tag{10}$$

Setzt man der Einfachheit halber weiter voraus, daß die Pendel gleich sein sollen, so ergibt die Differenz der Gleichungen (10)

$$\varphi_1'' - \varphi_2'' + 2k \cdot (\varphi_1' - \varphi_2') + \left(\frac{\pi}{T}\right)^2 (\varphi_1 - \varphi_2) = 0, \tag{11}$$

d. h. werden die beiden Pendelschwingungen subtrahiert, so erhält man stets ein „hypothetisches" Pendel mit gleicher Halbschwingung T, das frei von den Störungen durch die horizontale Bodenbewegung ist. Die Kombination $(\varphi_1 - \varphi_2)$ kann man optisch erhalten: wenn zwei gleiche Pendel (s. Fig. 7) mit 180° Phasenverschiebung schwingen und man das Licht von a (- - - -) über S_1 und S_2 gehen läßt. Man erhält so nach Vening-Meinesz in b das störungsfreie isochrone „hypothetische Pendel". Dies ist eine Möglichkeit, die Zeitnormale von einer Fehlerquelle zu befreien, die man bei einer einzelnen Uhr nicht vermeiden kann.

Für die Konstanz einer Zeitnormale spielen außer der Unveränderlichkeit der reduzierten Pendellänge, die bereits bei den bisherigen besten Sternecksehen Halbsekundenpendeln bis auf einige $^1/_{10}\mu$ gewährleistet zu sein scheint, noch die zeitlichen Schwankungen in g eine Rolle. Die direkten Schwerestörungen durch die Anziehung des Mondes $\left(\frac{g}{17\,800\,000}\right)$ und die Sonne $\left(\frac{g}{38\,000\,000}\right)$

1) Ph. Furtwängler, Über die Schwingungen zweier Pendel mit annähernd gleicher Schwingungsdauer auf gemeinsamer Unterlage, Preuß. Akad. d. Wiss. 1902, S. 245—253.

1) F. A. Vening-Meinesz, Theory and practise of pendulum observations at sea, Publ. of the Netherlands Geodetic Commission, Delft 1929.

ändern ihre Intensität noch mit ihrer Stellung zur Erde, außerdem rufen indirekt die Gezeiten des Meeres und der festen Erde eine Schwankung in g hervor. Die größten zu erwartenden Schwankungen in g dürften nach Helmert[1]) maximal $\Delta g < 5 \cdot 10^{-7}$ betragen, so daß man nach (2), ohne auf die Einzelheiten eingehen zu müssen, bei den üblichen Pendeln die Sekunde auf ungefähr 10^{-7} als praktisch unabhängig von zeitlichen Änderungen in g annehmen kann.

Andererseits tritt eine Änderung von g ein, wenn man die Zeitnormale im Beobachtungsraum einer kleinen örtlichen Veränderung unterzieht. Streng genommen ist eine Bestimmung von Δg bzw. eine Neueichung erforderlich. Für Überschlagsrechnungen, die nur eine Vorstellung von der Größenordnung geben sollen, ist aus dem bekannten räumlichen Verlauf der „normalen" Schwere zu entnehmen, daß für eine Höhenänderung von + 1 m die Schwere g um $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ cm sec^{-2} abnimmt, d. h. für $\pm$ 30 cm Höhenänderung (+ nach oben gerechnet) erfährt die Halbschwingung T nach (2) eine Korrektion von $dT = \pm \frac{T}{2} \cdot 10^{-7}$ sec. Eine Verschiebung um 125 m im Meridian würde für einen „normalen" Verlauf der Schwere in unseren Breiten ungefähr eine gleich große Korrektion bedeuten. Da jedoch bekanntlich das Schwerefeld an der Erdoberfläche geringe Störungen aufweist, ist bei jeder Neuaufstellung einer Zeitnormale eine Eichung für die einzelnen Punkte zu empfehlen. Die Wirkung einer beweglichen Massenkonfiguration läßt sich nach bekannten Formeln (Anziehung für eine Kugel usw.) leicht abschätzen.

Die Eichung einer Zeitnormale wird mit einer astronomisch kontrollierten Uhr innerhalb eines längeren Zeitintervalles vorgenommen. Das eingangs beschriebene Verfahren für relative Schweremessungen eignet sich für relative Eichungen und Überwachungen der an verschiedenen Orten aufgestellten Normalen. Um die Schwingungen elektrisch abnehmen zu können, wurde eine Photozellenanordnung[2]) benutzt, die gestattet, das Zeitintervall zwischen den Nulldurchgängen des Pendels mit einer Konstanz und Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ sec zu bestimmen, so daß in der geforderten Zeit (10 min) sich die Sekunde auf $1{,}67 \cdot T \cdot 10^{-7}$ sec prüfen läßt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß man mit einem freischwingenden invariablen Pendel, wie es neuerdings für geophysikalische Schweremessungen ausgearbeitet ist, in Verbindung mit einer Photozelle oder einem genauen photographischen Registrierverfahren in 10 min bereits die Sekunde bis auf ungefähr eine Einheit der 7. Dezimale prüfen kann. Die einzelnen Korrektionen lassen sich, abgesehen von der Amplitudenkorrektion praktisch eliminieren. Ebenso kann man die üblichen Fehlerquellen (bis auf evtl. Änderungen am Schneidenradius) konstruktiv praktisch fast vermeiden. Man hat so für Zeitmessungen über einige Stunden eine Normale, die den Gebrauch einer guten Uhr entbehrlich macht. Andererseits ist durch die Verwendung einer solchen Apparatur die Möglichkeit gegeben, auch neuere Uhrkonstruktionen in Verbindung mit astronomischen Zeitbestimmungen auf ihren Gang sehr genau zu untersuchen. Der wesentlichste Fortschritt in der Zeitersparnis gegenüber der üblichen Handhabung in der Geophysik war der bewußte Übergang zu den photographischen Beobachtungsverfahren und die Steigerung der sonstigen Beobachtungsmethoden auf die Erfassung eines Zeitmomentes von einigen $^1/_{10\,000}$ sec. Die bequeme Anwendung aber dieser Zeitnormale mit äußerst einfachen Hilfsmitteln für die Vergleichung von Schwingungen wird jedoch erst durch das im folgenden von H. Martin gegebene photographische Koinzidenzverfahren ermöglicht.

b) Das photographische Koinzidenzverfahren[1]). H. Martin (Jena).

Wenn es sich darum handelt, die Schwingungsdauer eines Normalpendels — unter Normalpendel verstehen wir im vorliegenden Falle ein freischwingendes Pendel, dessen Schwingungsdauer bei konstanter Temperatur und konstantem Druck an ein und demselben Ort allein dem Einfluß der Amplitudenabnahme unterliegt — mit der Schwingungsdauer eines zweiten periodischen Vorganges (Uhrpendel, Stimmgabel) zu vergleichen, so ist dazu das photographische Koinzidenzverfahren[2]) besonders geeignet; denn es gestattet mit einfachen Mitteln die Konstanz der zu vergleichenden Schwingungsdauer mit einer Genauigkeit von einigen Einheiten der 7. Dezimale einer dauernden Kontrolle zu unterwerfen.

Unter der Annahme, daß es sich um den Vergleich der Schwingungsdauer eines freischwingenden Pendels und einer Pendeluhr handelt, ist die Versuchsanordnung in Fig. 8 schematisch dargestellt.

Der Strom, welcher den Magneten M betätigt, wird von dem Pendelkontakt PK einer

1) F. R. Helmert, Die Schwerkraft und die Massenverteilung der Erde, Encykl. d. math. Wiss. VI, 1, 7.

2) Th. Gengler, Jenaer Diss. 1931.

1) S. Anm. 1 S. 233 l. d. A.

2) H. Martin, Das photographische Koinzidenzverfahren. Zeitschr. f. Geophysik **5**, 148—151, 316—319, 1929.

Pendeluhr mit einer Periode von 2 Sekunden geöffnet und geschlossen; in demselben Takte wird der Spalt Sp, auf den durch Verwendung der Linse L_1 und des Spiegels S der Lampenfaden L abgebildet ist, beleuchtet. Das Spaltbild Sp wird

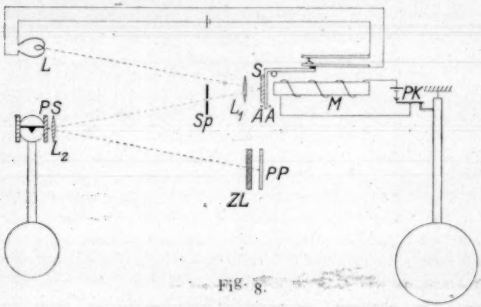

Fig. 8.

wiederum mit Hilfe der Linse L_2 und dem Pendelspiegel PS über eine Zylinderlinse ZL auf die photographische Platte PP abgebildet. Dabei ist die Justierung so vorgenommen, daß der Lampenfaden dann gerade den Spalt beleuchtet, wenn sich der bewegliche Spiegel S etwa in der Mitte zwischen seinen beiden Ruhestellungen (Anschlägen A) befindet. Somit erhält man beim Öffnen und Schließen des Pendelkontaktes auf der photographischen Platte einen Lichtpunkt. Weiter ist es durch eine in der Fig. 8 schematisch angedeutete Schaltung möglich, den beim Schließen des Pendelkontaktes entstehenden Lichtblitz auszusieben und nur den bei Öffnung des Pendelkontaktes entstehenden Blitz auf die Platte zu bringen. Wird endlich die photographische Platte senkrecht zur Zeichnungsebene in Fig. 8 an der Zylinderlinse vorbeibewegt, so erhält man als Kurve die Schwebungskurve der beiden Schwingungen. Diese weicht dann von einer Geraden ab, wenn die Schwingungsdauer des Uhrpendels nicht gerade genau gleich oder einem ganzen Vielfachen der Schwingungsdauer des freien Pendels ist.

Ferner kann man von demselben Spaltbild Sp auch über zwei und mehr Pendelspiegel die Lichtblitze auf dieselbe photographische Platte abbilden. Fig. 9 zeigt ein Beispiel für den Fall, daß jeder Blitz gleichzeitig über zwei Halb-Sekundenpendel photographiert worden ist. Die verschiedenen Schwingungsdauern (4×10^{-5} Sek.) und das verhältnismäßig starke Mitschwingen des Apparates bewirkten die große gegenseitige Beeinflussung der Schwingungsdauer der beiden Pendel.

Um ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit des photographischen Koinzidenzverfahrens zu geben, sei die Auswertung der in Fig. 10 wiedergegebenen Schwebungskurve angeführt. Dabei handelte es sich um den Vergleich und die Kontrolle der Schwingungsdauer einer astronomischen Uhr (Strasser-Rohde) mit einem Nickelstahlhalbsekundenpendel ($T = 0{,}49455$).

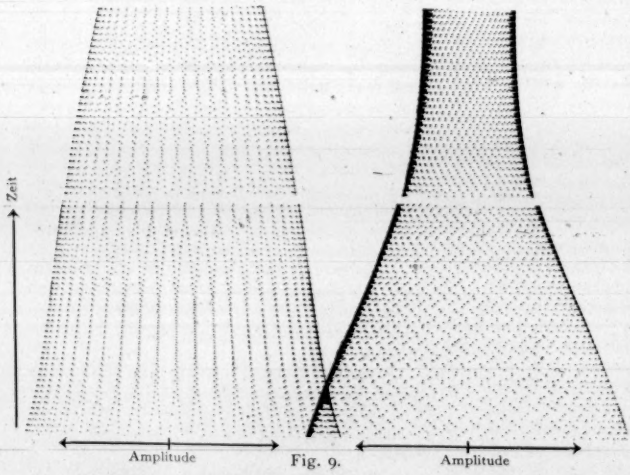

Fig. 9.

Sind T_U und T_P die Halbschwingungsdauern von Uhr und Pendel, c das Koinzidenzintervall (entsprechend der Halbschwingung des Pendels die halbe Periode der Schwebungskurve), so besteht die Beziehung:

$$c \cdot T_U = (y \cdot c \pm 1) \cdot T_P = (y \cdot c \pm 1) \cdot \left(\frac{1}{y} \mp \varepsilon\right). \quad (1)$$

Darin ist ε eine kleine Größe und bedeutet die Abweichung von einem $\frac{1}{y}$ Pendel. Im Falle eines ungefähren Halbsekundenpendels ist $y = 2$.

Setzen wir die Schwingungsdauer des Halbsekundenpendels als bekannt voraus, so erhalten

wir für die Schwingungsdauer des Uhrpendels

$$T_U = T_P \cdot \frac{(2c+1)}{c} = 2T_P + \frac{T_P}{c} \qquad (2)$$

und als Fehler

$$dT_U = -\frac{T_P \cdot dc}{c^2}. \qquad (3)$$

Durch die Auswertung mit einem etwa 10fach vergrößernden Meßmikroskop ist es möglich,

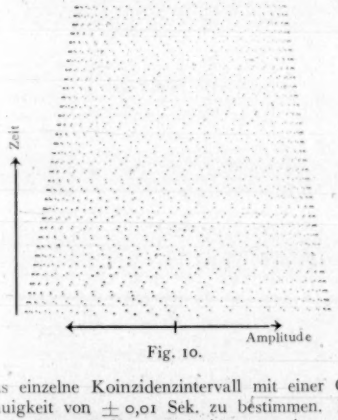

Fig. 10.

das einzelne Koinzidenzintervall mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 Sek. zu bestimmen. Bei einem Intervall von 10 Koinzidenzen steigert sich diese Genauigkeit um das 10fache.

Damit ist es möglich, aus einem Einzelintervall von 10 Koinzidenzen ($c \sim 45$) die Schwingungsdauer der astronomischen Uhr auf einige Einheiten der 7. Dezimale [Formel (3)] zu bestimmen; denn unter Benutzung der Werte $dc = 0{,}001$, $c = 45$ $T_P = 0{,}5$ erhalten wir aus Formel (3):

$$dT_U = -2 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \text{ Sek.}$$

Das Ergebnis der Auswertung der in Fig. 10 dargestellten Kurve gibt Fig. 11. In Fig. 11a ist als Ordinate die Zeit von 10 Koinzidenzintervallen bzw. die daraus ermittelte Schwingungsdauer des Halbsekundenpendels, als Abszisse das mittlere der 10 zur Auswertung benutzten Intervalle und andererseits die seit Beginn des Vergleiches vergangene Anzahl von Minuten aufgetragen. Die Meßpunkte müßten auf der punktiert gezeichneten Kurve liegen, wenn die verwandte Uhr die während der ersten 10 Intervalle vorhandene Schwingungsdauer beibehalten hätte; denn die punktierte Linie gibt den Verlauf wieder, wenn das freie Pendel hinsichtlich seiner Schwingungsdaueränderung allein dem Einfluß der Amplitudenabnahme unterliegt. Die Abweichung der gemessenen Werte von der punktiert gezeichneten Linie gibt also direkt die Änderung der Schwingungsdauer der Pendeluhr. Um ein Maß für die Größe dieser Änderung anzugeben, ist in Fig. 11b neben der Schwingungsdauer noch der Gang der Pendeluhr aufgeführt. Dies möge ein Beispiel erläutern. Die Differenz des 25. — 15. Koinzidenzintervalles (mittleres Koinzidenzintervall 20) betrug 454,15 Sekunden. Daraus berechnet sich die Schwingungsdauer von T_P zu 0,4945552. Sie müßte aber nach Fig. 11a 0,4945547 sein. Es hat also die Pendeluhr demnach eine Schwingungsdauerabnahme von $dT = -10 \cdot 10^{-7}$ Sek., ein Betrag, der im Laufe von 24 Stunden = 86 400 Sek. ein Vorgehen der Uhr um 0,09 Sekunden bewirkt.

Das wesentliche Ergebnis aus den in Fig. 11 dargestellten Kurven ist die Tatsache, daß es bei der großen Genauigkeit des photographischen Koinzidenzverfahrens zum ersten Male möglich gewesen ist, innerhalb von rund 10 Minuten eine Schwingungsdauerbeobachtung mit einer Genauigkeit von einigen Einheiten der 7. Dezimale aus einer „Einzelbeobachtung" ausführen zu können, und daß man damit Gangschwankungen von Uhren schon innerhalb von kurzen Zeiträumen ermitteln kann.

Die große Genauigkeit des photographischen Koinzidenzverfahrens möge ein weiteres Beispiel illustrieren. Schwingt ein Nickelstahlpendel in einem Magnetfeld (Erdfeld), so ist seine Schwingungsdauer abhängig von diesem Feld. Und zwar wird in jedem Falle ein wirksames vertikales Magnetfeld die Schwingungsdauer T_0 verkleinern, da die Direktionskraft vergrößert wird. Bei Vorhandensein eines Magnetfeldes ist die Schwin-

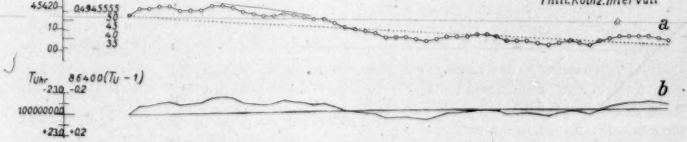

Fig. 11a) und b).

gungsdauer

$$T_M = \pi \sqrt{\frac{\Theta}{D + Z \cdot M}} = T_0 \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{Z \cdot M}{D}\right) = T_0 \cdot (1 - C \cdot Z^2)$$

Θ = Trägheitsmoment
D = Direktionskraft
Z = Intensität des vertikalen Magnetfeldes
M = Magnetisches Moment
C = Konstante.

Der Versuch ging so vor sich, daß das Pendel 10 Minuten nur im Erdfeld, 10 Minuten in einem künstlichen homogenen Zusatzmagnetfeld und wieder 10 Minuten im Erdfeld schwang. Der Unterschied des Mittels der Schwingungsdauern ohne Zusatzfeld und der mit Feld gab den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Schwingungsdauer. Fig. 12 zeigt das Ergebnis der Versuche: Als

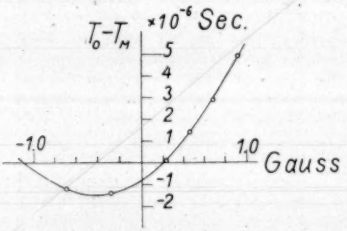

Fig. 12.

Ordinate ist der Unterschied der Schwingungsdauer mit und ohne künstliches Magnetfeld angegeben, während als Abszisse die Stärke des Zusatzfeldes in Gauß aufgetragen ist. Aus der Fig. 13 geht hervor, daß die Schwingungsdauer T_0 da ihren größten Wert hat, wo das Erdfeld (0,45 Gauß) durch das Zusatzfeld gerade kompensiert wird.

Zum Schluß sei folgender Versuch beschrieben: Ein Stimmgabelunterbrecher von 50 Schw./Sek. betätigt dadurch jede Sekunde einen Kontakt, daß bei jeder 50stel Sekunde mit Hilfe eines Magneten durch Anzug eines Grahamhakens ein Rad um $^1/_{50}$ seines Umfanges fortbewegt wird. An diesem Rad befindet sich ein Zapfen, der bei jeder Umdrehung durch Berührung einer Feder einen Kontakt schließt. Dieser Kontakt ist vergleichbar einem Pendelkontakt mit einem Pendel, dessen Halbschwingungsdauer eine halbe Sekunde beträgt.

Läßt man durch einen so geschlossenen Stromkreis den Spiegel des Koinzidenzapparates betätigen, so erhält man bei Verwendung eines freischwingenden Pendels Kurven, wie sie Fig. 13 darstellt. Die Bewegungsgeschwindigkeit der photographischen Platte wurde vergrößert, weil bei der Kürze des Stromschlusses im Stromkreis des Magneten vom Koinzidenzapparat der Schließungsblitz nicht ausgeblendet werden konnte

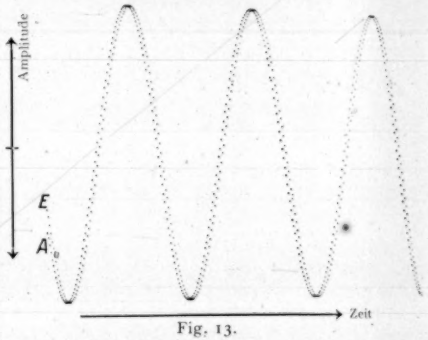

Fig. 13.

und deshalb eine Trennung von Schließungsblitz (E) und Öffnungsblitzkurve (A) erforderlich war.

Aus (2) erhalten wir

$$T_{(50\ Schw.)} = 2\,T_P + \frac{T_P}{c} \qquad (2a)$$

$$T_{St} = \frac{2\,T_P + \frac{T_P}{c}}{50}, \qquad (4)$$

$$d\,T_{St} = -\frac{T_P \cdot dc}{50\,c^2}. \qquad (5)$$

Beispiel: $dc = 0{,}1$ Sek., $c = 50$ Sek., $T_P = 0{,}5$ Sek.

$$d\,T_{St} = -4 \cdot 10^{-7} \text{ Sekunden.}$$

Aus der in Fig. 13 dargestellten Schwebungskurve erhält man aus den Schließungsblitzen die Koinzidenzintervalle zu

$c = 49{,}8$ Sek.
49,9 „
50,0 „ Mittel 50,0 Sek
50,1 „
50,1 „

und aus den Öffnungsblitzen zu

$c = 49{,}8$ Sek.
49,8 „
50,1 „ Mittel 50,0 Sek.
50,1 „
50,2 „

Dabei ist zu beachten, daß die zur Auswertung benutzten Aus- und Einschaltblitze wegen der Länge des Kontaktschlusses nicht zusammengehören. Deutlich geht aus dem Gang in den Längen der Koinzidenzintervalle hervor, daß im Laufe des Versuches sich die Dauer einer Stimmgabelschwingung um $dT_{St} = -14 \cdot 10^{-7}$ Sek. verkleinert hat, oder mit anderen Worten: Während sechs Minuten ist die Stimmgabelschwingung auf $7 \cdot 10^{-5}$ ihres Wertes konstant geblieben.

Diese Beispiele mögen genügen, die Leistungsfähigkeit des photographischen Koinzidenzverfahrens dazutun.

Zusammenfassung.

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit deren Hilfe es zum ersten Male möglich gewesen ist, zwei periodische Vorgänge mit einer Genauigkeit von einigen Einheiten der 7. Dezimale innerhalb eines Zeitraumes von rund 10 Minuten zu vergleichen. Als Beispiele dafür werden angeführt: Die dauernde Kontrolle der Schwingungsdauer eines Uhrpendels, der Einfluß des magnetischen Erdfeldes auf die Schwingungsdauer eines Nickelstahlpendels und der Vergleich der Schwingungsdauer eines freischwingenden Pendels mit der Schwingungsdauer einer Stimmgabel.

Somit sind die theoretischen und experimentellen Grundlagen für eine Zeitnormale äußerster Präzision gegeben. Es bleibt also nur noch die Aufgabe, ihre Konstanz auch über längere Zeiträume zu prüfen.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Zerreißfestigkeit dünner Quarzfäden.

Von O. Reinkober.

(Nach Versuchen gemeinsam mit G. Brümmel)

Die Zerreißfestigkeit von Quarzglas spielt bei der Konstruktion vieler physikalischer Apparate eine Rolle, bei denen dieses Material bekanntlich in Form von dünnen Aufhängefäden mit geringer Direktionskraft vielfach Verwendung findet. Die Festigkeit der Fäden nimmt mit abnehmendem Durchmesser bedeutend zu, so daß ihr Wert bei einer Dicke der Fäden von einigen μ ein Vielfaches der für stärkere Proben desselben Materials von etwa einigen Quadratmillimetern Querschnitt ermittelten Werte beträgt. Dieser Wert ist mit etwa 7 kg/mm² anzunehmen[1]). Für dünne Fäden, die nach der bekannten Boysschen Armbrustmethode[2]) hergestellt werden, hat Threlfall[3]) die Bruchbelastung gemessen, wobei er als zerreißende Kraft entweder eine bekannte Federspannung oder direkte Belastung anwandte, indem Quecksilber in kleine, am unteren Ende des zu zerreißenden Fadens befestigten Papiertüten eingefüllt wurde. Er untersuchte Fäden von 14, 16, 20 und 36 μ Durchmesser und fand bei den beiden dünnen Stücken im Mittel etwa die doppelte Zerreißfestigkeit wie bei den stärkeren (63 gegen 33 kg/mm²). Die für ein und dieselbe Fadendicke ermittelten Werte schwankten dabei in Grenzen, welche die Meßungenauigkeit weit überschritten (54—76 kg/mm² bei 14 μ Durchmesser).

Eine quantitative Beziehung zwischen der Dicke des Fadens und seiner Zerreißfestigkeit läßt sich aus den wenigen Messungen von Threlfall nicht ableiten. Zur Ermittlung dieses Zusammenhanges war eine große Zahl von Messungen notwendig, die an Fäden von etwa 100 μ bis herab zu 1—2 μ Durchmesser mit möglichst geringen Intervallen vorgenommen wurden. Das Material stammte teils von Heraeus, teils von der Deutschen Quarzschmelze in Staaken bei Spandau und besonders die dünnsten Fäden von Edelmann in München. Ein Teil des untersuchten Materials wurde selbst nach dem bekannten Verfahren im Knallgasgebläse ausgezogen[1]), wobei sowohl Quarzglasstücke verschiedener Herkunft, wie auch kristalliner Quarz als Ausgangsmaterial verwendet wurde.

Um die Zerreißfestigkeit zu ermitteln, war die Messung der Bruchbelastung und des Querschnittes der Fäden notwendig. Bei der Bestimmung der Bruchbelastung wurden die Quarzfäden an einem von einem Stativ getragenen Halter mit weißem Siegellack oder Schellack möglichst zentrisch angekittet. An das untere Ende wurde auf dieselbe Weise ein kleiner Haken befestigt. Bei den Anfangsversuchen wurde dann an diesen eine leichte Schale gehängt, die, wenn

1) F. A. Schulze, Ann. d. Phys. **14**, 384, 1904.
2) C. V. Boys, Phil. Mag. **23**, 489, 1887.
3) R. Threlfall, Phil. Mag. (5) **30**, 99, 1890.

1) Vgl. z. B. W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra IV, S. 126.

die allmählich größer werdende Belastung mit Gewichten erfolgte, auf einem nach unten verschiebbaren Tisch lag. Dieser wurde nach Aufsetzen der Gewichte langsam gesenkt, so daß die Belastung ohne größere Erschütterung vor sich gehen konnte. Immerhin machte sich diese aber, wie die Resultate zeigten, störend bemerkbar. Später wurden daher an Stelle der Schale je nach der Dicke der Fäden mehr oder weniger große Gefäße aus dünnem Kupferblech benutzt, die frei an den Fäden hingen. Die zunehmende Belastung erfolgte dabei durch Wasser, das aus einer Pipette mit enger Öffnung in das Gefäß floß. Um hierbei die Versuchsdauer in den einzelnen Fällen nicht zu verschieden werden zu lassen, wurden die Fäden, nachdem ihre Tragfähigkeit ungefähr bekannt war, anfangs schneller beschwert, ferner wurden schnellfließende Pipetten genommen, so daß die Belastungszeit, abgesehen von den ersten Untersuchungen, 3—15 Minuten betrug. Wenn die Fäden gerissen waren, wurde die Pipette sofort entfernt und das Gewicht des Gefäßes mit dem Wasser und das des Hakens als Bruchbelastung bestimmt. Um zu vermeiden, daß Erschütterungen des Fadens durch die fallenden Tropfen hervorgerufen wurden, wurde die Ausflußöffnung der Pipette möglichst nahe an den Boden des Gefäßes gebracht, so daß gewöhnlich das untere Ende in das Wasser eintauchte; der hierbei entstehende Fehler durch den Auftrieb spielt keine Rolle. Das Stativ stand auf einer in die Mauer eingelassenen Steinplatte. Wie die Kontrolle mit einem Fernrohr zeigte, hing so der Faden selbst bei schneller Belastungszunahme völlig ruhig. Einige Versuche, die vorher auf einem gewöhnlichen Arbeitstisch bei zum Teil groben Erschütterungen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen angestellt wurden, zeigten, daß diese Erschütterungen von Einfluß auf die Zerreißfestigkeitswerte sein können, indem die Werte im Mittel niedriger ausfielen als ohne Erschütterungen. Allerdings ist die Differenz gegen die Werte, welche bei den auf der Steinplatte angestellten Versuchen gefunden wurden, nur gering. Es kann infolgedessen darauf geschlossen werden, daß die kleinen, ohne besondere Hilfsmittel nicht merklichen Erschütterungen, die auf der Steinplatte noch möglich waren, die Ergebnisse nicht mehr merklich gefälscht haben.

Bei den ganz dünnen Fäden erwies sich die beschriebene Art der Belastung nicht als vorteilhaft. Die zum Zerreißen nötigen Wassermengen waren so gering, daß die Pipette nicht in das Wasser tauchte. Die selbst in weiten Zeitabständen fallenden Tröpfchen, die nicht leichter als 2—3 mg gewählt werden konnten, wenn die Belastungszeit nicht zu groß werden sollte, brachten aber den freihängenden Faden mit dem leichten aus Aluminium- oder Stanniolfolie gefalteten Gefäß in anhaltende Drehungen und Schwingungen, wodurch, abgesehen auch von dem Impuls der auffallenden Tropfen, das Zerreißen in unkontrollierbarer Weise beeinflußt werden konnte. An Stelle eines Gefäßes wurde deshalb ein kleiner stabförmiger Stahlmagnet von ungefähr 250 mg Gewicht an das untere Ende des Fadens gehängt. Der Faden wurde dann so befestigt, daß der Magnet in einer ganz bestimmten Entfernung dicht über die Mitte des Eisenkernes eines Elektromagneten zu hängen kam. Die vom letzteren ausgeübte Zugkraft wurde durch Änderung des Stromes solange vergrößert, bis der Faden riß. Die Zugkraft des Elektromagneten in Abhängigkeit von der Stromstärke wurde mit einer genügend empfindlichen Wage geeicht, so daß aus der Stromstärke beim Bruch unter Hinzurechnung des Gewichtes von Haken und Magnet die Bruchbelastung ermittelt werden konnte. Unter Umständen mußte auch die elastische Verlängerung des Fadens vor dem Bruch bei Ermittlung der anziehenden Kraft berücksichtigt werden. Gelegentlich wurde auch, um bei der direkten Belastung der Fäden die Erschütterungen durch das zufließende Wasser herabzusetzen, so verfahren, daß der Faden zwischen dem Boden und einem Balken einer Analysenwage ausgespannt wurde und die Belastung auf der Wagschale am anderen Ende der Wage erfolgte. Die so ermittelten Werte waren von den anderen nicht verschieden. Auf Messungen der Zerreißfestigkeit mit Federspannungen wurde wegen der größeren Umständlichkeit und der schwer ganz zu vermeidenden Erschütterungen verzichtet.

Der zur Berechnung des Querschnittes notwendige Durchmesser der benutzten Fäden wurde im allgemeinen mit dem Mikroskop gemessen. Da die Fäden nicht immer ganz gleichmäßige Dicke aufwiesen, wurde der Durchmesser von Fall zu Fall unmittelbar an der Bruchstelle bestimmt. Eine Einschnürung, wie sie bei Metallen vor dem Reißen beobachtet wird, trat bei der hohen Sprödigkeit des Quarzes nicht auf; die Bruchfläche lag regelmäßig sehr angenähert senkrecht zur Fadenachse. Besondere Kontrolluntersuchungen zeigten, daß der Querschnitt der Fäden mit ausreichender Genauigkeit kreisförmig war, so daß eine einzige Bestimmung des Durchmessers zur Ermittlung des Querschnittes genügte. Hierzu wurden die Fäden mit der Bruchstelle auf einem Objektträger in Glyzerin eingebettet, in das gleichzeitig das Objektiv des Mikroskopes eintauchte. Durch die Einbettung in ein geeignetes Zwischenmedium treten die Kanten der an sich durchsichtigen Fäden klarer hervor. Auch die Einbettung in Klebwachs

erwies sich als vorteilhaft. Kontrollmessungen der Fadendicke wurden gelegentlich nach einer rein mechanischen Methode mit Hilfe eines Schraubensphärometers vorgenommen, das mit einer Hebelübertragungsanzeigung versehen war und eine Meßgenauigkeit von 1 μ zuließ. Als Unterlage wurde ebenes Spiegelglas benutzt. Auf das möglichst genau unter der Spitze der Mikrometerschraube liegende Fadenende wurde ein Deckglas mit der Kante vorsichtig aufgelegt und sein Abstand von der Unterlage gemessen. Die Dicke des Deckglases wurde dann gesondert bestimmt, so daß der Durchmesser des Quarzfadens damit auch bekannt war. Die Resultate stimmten mit den mikroskopisch gewonnenen überein. Optisch-interferometrische Methoden für die Dickenmessung, wie sie bei dünnen Metalldrähten mit Vorteil anzuwenden sind[1]), lassen sich bei den Quarzfäden infolge ihrer Durchsichtigkeit nicht benutzen. —

Von allen zerrissenen Fäden wurden nur die berücksichtigt, bei denen der Bruch nicht zu nahe an der Kittstelle erfolgt war (bei annähernd der Hälfte aller Versuche); denn da es nicht immer möglich war, daß die Fäden ganz genau axial angekittet wurden, war es in diesem Falle nicht ausgeschlossen, daß die Fäden an den Kittstellen auch auf Biegung beansprucht wurden, so daß, wenn der Bruch hier erfolgte, nicht die Gewähr für einwandfreie Belastungsverhältnisse gegeben war.

Die Fehler in der Bestimmung der Zerreißfestigkeit sind in erster Linie auf die Ungenauigkeiten der Dickenbestimmung der Fäden zurückzuführen. Ein Intervall der Okularskala des Mikroskopes entsprach einer Ausdehnung von 1,6 μ des beobachteten Objektes. Die Lage jeder Fadenkante ließ sich auf etwa $\pm$ 0,1 Skalenteile ablesen, so daß bei einer Fadendicke von 2 μ eine Unsicherheit von 16 Proz. blieb. Bei größerem Fadendurchmesser war die Ungenauigkeit natürlich entsprechend kleiner. — Die Unsicherheit in der Bestimmung des zum Zerreißen nötigen angehängten Gewichtes, wobei hauptsächlich der Auftrieb der eingetauchten Pipette und gelegentlich unmittelbar nach dem Reißen noch zufließende Wassermengen in Frage kamen, betrug bei den dünnsten Fäden höchstens 1 Proz. und spielt bei dickeren Fäden mit größerer Bruchbelastung keine Rolle. Allerdings macht sich, wie oben bemerkt, bei den dünnsten Fäden bisweilen die Erschütterung der fallenden Tropfen störend bemerkbar, so daß dann magnetische Zugkraft zur Messung benutzt wurde. — Bei der Benutzung des Elektromagneten mußte besonders auf Konstanz der Entfernung des am Faden hängenden kleinen Magneten vom Elektromagnetkern geachtet werden. Die aus dieser Fehlerquelle resultierende Unsicherheit betrug etwa 4—5 Proz. Als maximale Unsicherheit eines einzelnen Wertes der Zerreißfestigkeit ist anzunehmen:

bei Fäden von	2 μ	Durchmesser	$\pm$ 21 Proz.
„ „ „	15 „	„	2,5 „
„ „ „	33 „	„	1,3 „
„ „ „	80 „	„	0,6 „

Die wahrscheinlichen Fehler sind natürlich entsprechend der großen Anzahl von Messungen wesentlich kleiner.

Die Resultate der einzelnen Messungen sind in den Figg. 1 und 2 zusammengestellt. Man sieht ohne weiteres, daß zunächst ein außerordentlich hoher Anstieg der Zerreißfestigkeit mit

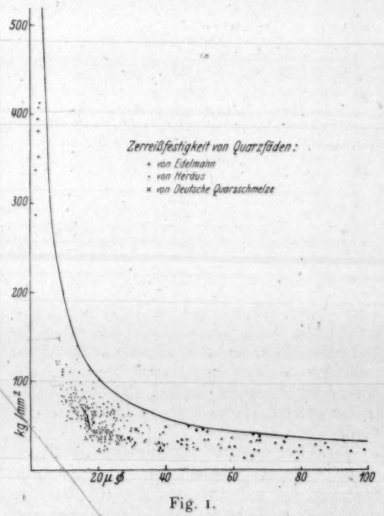

Fig. 1.

abnehmendem Durchmesser der Fäden festzustellen ist. Wie ein Vergleich der Zerreißfestigkeiten der einerseits von Heraeus, andererseits von der deutschen Quarzschmelze gelieferten Fäden zeigt (Fig. 1), ist ein Einfluß der Herkunft nicht zu bemerken, da die beiden Scharen von Beobachtungspunkten glatt ineinander übergehen.

Die Fig. 2 zeigt einen Teil der Beobachtungen in größerem Maßstabe aufgetragen als in Fig. 1. Man sieht hier, daß der Einfluß von Erschütterungen sich deutlich bemerkbar macht; die Mes-

1) J. Runge, Zeitschr. f. Techn. Phys. **9**, 464. 1928.

sungen, bei denen diese nicht sorgfältig vermieden wurden, liegen im Mittel wesentlich tiefer als die, bei denen der Einfluß von Erschütterungen soweit wie möglich ausgeschaltet worden war. Weiter sieht man, daß die an langen Fäden (6—12 cm) ermittelten Festigkeiten im Mittel weit unter denen für kurze Fäden (0,5 bis

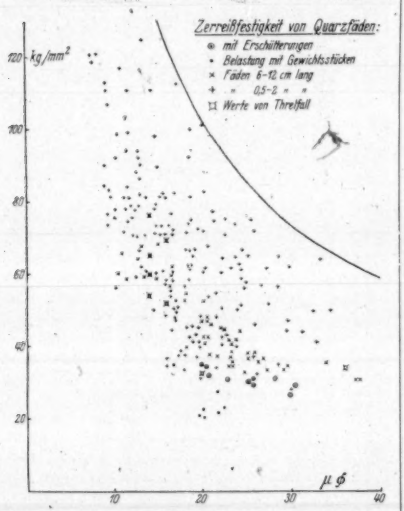

Fig. 2.

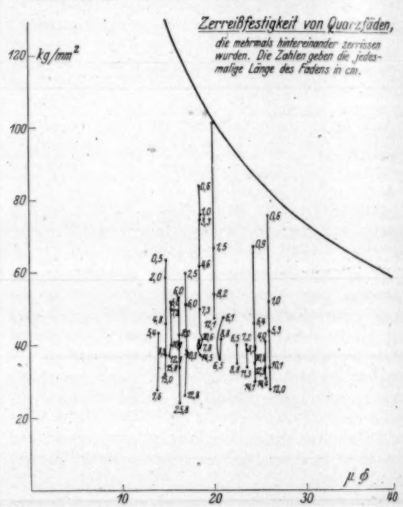

Fig. 3.

2 cm) liegen. Die wenigen von Threlfall früher gefundenen Werte liegen mit in der Schar der hier gefundenen, sind aber offenbar nicht frei von zufälligen Beeinflussungen der Messung, was darin zum Ausdruck kommt, daß sie sämtlich in der unteren Hälfte der von uns gefundenen Punkteschar liegen.

Vergleicht man die verschiedenen Werte für einen Fadendurchmesser, so findet man eine Streuung, die weit über die Grenzen der Versuchsfehler hinausgeht. Die Vermutung, daß Störungsstellen im Material hier eine Rolle spielen, wurde schon dadurch nahegelegt, daß die kürzeren Fäden im allgemeinen eine höhere Bruchfestigkeit aufwiesen als längere und wurde bestätigt durch systematische Versuche, bei denen längere Fäden, nachdem sie gerissen waren, immer wieder angekittet und aufs neue untersucht wurden, bis die Kürze der Stücke weitere Versuche nicht mehr zuließ. Mit Ausnahme von zwei Fällen zeigte sich regelmäßig mit abnehmender Fadenlänge eine starke Zunahme der Festigkeit von anfangs kleineren bis zuweilen 100 bis 200 Proz. größeren Werten und zwar trat diese Erscheinung in gleicher Weise bei allen von auswärts bezogenen wie auch bei selbsthergestellten Fäden auf. Diese Resultate sind in Fig. 3 zusammengestellt, in der jede gestrichelte Linie einen Versuch an ein und demselben immer kürzer werdenden Faden darstellt. Die neben den einzelnen Meßpunkten stehenden Zahlen geben die Länge des Fadens in Zentimetern, bei der die betreffende Festigkeit gemessen wurde. Das Ergebnis, das hier bei zahlreichen Untersuchungen gefunden wurde, ist durch die Annahme zu erklären, daß über den ganzen Körper schwächere und stärkere Störungsstellen verteilt sind und die Fäden an der durch diese am meisten geschwächten Stelle zuerst reißen, ohne große Veränderungen des Reststückes, so daß bei einem weiteren Versuch mit demselben Faden eine stärkere Belastung nötig ist, um seinen Zusammenhang an der nächst schwächeren Stelle aufzuheben. Der Vorgang ist danach so aufzufassen, daß erstens die ausgeprägtesten Störungsstellen im Gefüge des Materials zuerst Veranlassung zum Bruch geben, zweitens ist bei kürzeren Fäden die Wahrscheinlichkeit, daß Störungsstellen, die eine abnorm kleine Festigkeit veranlassen, vorhanden sind, natürlich geringer als bei längeren Fäden. Der Wert der Zerreißfestigkeit für einen bestimmten Faden bleibt, wie man sieht, in weiten Grenzen undefiniert. Als maßgebend für das Material bei einer bestimmten Fadendicke muß man den größten Wert annehmen, da dieser

nicht oder nur wenig durch stärkere Störungsstellen beeinflußt ist. Um verwertbare Ergebnisse zu erhalten, war daher die sehr große Anzahl von Einzelmessungen nötig.

Die für die verschiedenen Durchmesser gefundenen Höchstwerte für die Festigkeit sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

Dicke in μ	Bruchbelastung in g	Zerreißfestigkeit in kg
2,23	2,185	555,2
8,42	9,355	168,4
13,73	20,5	138,2
18,75	27,51	99,53
20,42	33,24	101,6
25,87	40,8	75,438
33,4	55,98	63,9
46,43	83,0	49,0
51,82	93,85	44,5
65,33	136,6	40,75
75,72	174,5	38,75
83,89	187,0	33,5
92,99	219,5	32,3

Die in Fig. 1 und 2 und Tab. I wiedergegebenen Messungen wurden an dem von den oben

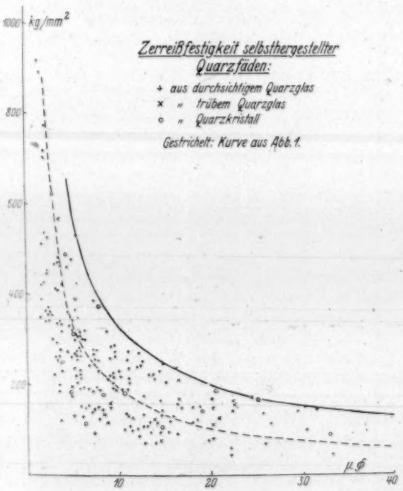

Fig. 4.

genannten Firmen gelieferten Material ausgeführt. Dagegen zeigten andere Fäden, die wir selbst herstellten, wesentlich höhere Festigkeiten. Die Fäden wurden nach der bekannten Methode im Knallgasgebläse geblasen[1]). Als Ausgangsmaterial diente klares sowie trübes Quarzglas und kristalliner Quarz. Die gefundenen Festigkeitswerte sind in Fig. 4 zusammengestellt. Ein Einfluß der verschiedenen Ausgangsmaterialien ist nicht zu beobachten. Ebensowenig zeigte sich ein Einfluß der Temperatur der Gebläseflamme. Auch wenn die Fäden nicht aus der Flamme geblasen, sondern wenn das erweichte Quarzstück schnell mit der Hand ausgezogen wurde, war kein Unterschied in der Festigkeit des Fadens zu bemerken. Zum Vergleich sind in der Fig. 4 die Kurve für die Maximalwerte der Fabrikfäden aus Fig. 1 mit eingezeichnet. Die für die selbsthergestellten Fäden gefundenen Höchstwerte sind mit den zugehörigen Durchmessern in Tab. II zusammengestellt. Abgesehen davon, daß die Werte durchweg höher liegen, wie die in Fig. 1 und 2, zeigt sich hier derselbe zunehmende Verlauf der Festigkeit mit kleiner werdendem Durchmesser.

Tabelle II.

Dicke in μ	Bruchbelastung in g	Gef. Zerreißfestigkeit in kg/mm²	Ber. Zerreißfestigkeit in kg/mm²
1,49	1,42	914,7	1362,0
1,67	1,97	888,7	1222
2,16	2,82	769,6	966
3,7	6,12	565,0	602
5,01	9,30	471,0	471,0
5,56	12,85	527,8	433
7,40	16,60	338	349
7,9	18,63	371	332
8,8	19,3	315	308
11,14	26,63	273	263
12,25	31,40	266	248
14,69	39,06	230	222
14,97	43,15	245	220
16,34	49,67	236,8	210
16,7	45,5	207,3	207,3
20,7	62,4	184,0	185
22,4	64,0	161,3	179
24,5	82,1	171,4	131
25,06	97,6	165,6	169
31,4	111,8	144,23	154

Nach Beobachtungen von Griffith[1]) ist bei dünnen Glasfäden die Festigkeit kurz nach der Herstellung besonders groß, um dann mit zunehmendem Alter kleiner zu werden und zwar so, daß nach einigen Stunden der endgültige Wert erreicht ist. Ein gleicher Vorgang ist, wenigstens in der zur Verfügung stehenden Zeit, bei den Quarzglasfäden nicht zu beobachten. Eine Anzahl Messungen wurde unmittelbar nach der Herstellung der Fäden gemacht, eine weitere Reihe erst, nachdem die Fäden 14 Tage gelagert hatten. Wie Fig. 5 zeigt, ist ein Unterschied in der Festigkeit nicht zu erkennen. Immerhin kann die Tatsache, daß bei den Fabrikfäden

1) Vgl. z. B. W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra IV; S. 126.

1) B. A. Griffith, Phil. Trans. 221, 164, 1921.

Tabelle III.

Temperungsdauer	Dicke in μ	Bruchbelastung in g	Zerreißfestigkeit in kg/mm²	Vorher bei Fabrikfäden gef. kleinste Werte
60 Min.	35,28	10,9	11,15	31,0
20—30 ,,	50,13	13,2	6,6	20
20—30 ,,	50,13	30,4	15,4	20
20—30 ,,	18,9	4,3	15,62	36
20—30 ,,	18,9	5,2	18,5	36
20—30 ,,	51,6	19,0	9,28	20

wesentlich kleinere Werte der Festigkeit gefunden wurden, so gedeutet werden, daß sich auch bei Quarz mit der Zeit die Festigkeit verringert, daß aber die Ausbildung dieses Zustandes längere Zeit beansprucht als bei Glas; denn die von den Firmen bezogenen Quarzfäden hatten zum großen Teil sicher, zum Teil mit Wahrscheinlichkeit, ein höheres Alter von Monaten bis Jahren. Man

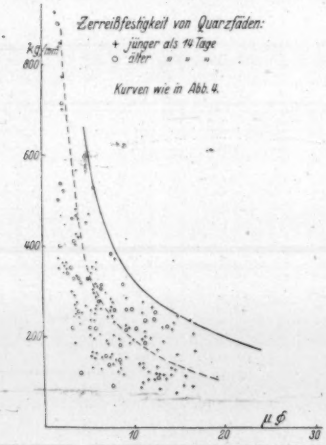

Fig. 5

muß dann annehmen, daß sich allmählich Störungsstellen im Gefüge des Fadenmaterials, etwa kleine Risse, ausbilden, welche die Festigkeit herabsetzen. Das Vorhandensein solcher Störungsstellen wurde schon aus den oben beschriebenen besonderen Versuchen an Fäden von verschiedener Länge gefolgert. Ein Versuch, solche eventuell vorhandenen Störungsstellen durch Tempern zu beseitigen und die Festigkeit zu erhöhen, hatte keinen Erfolg. Die Quarzfäden wurden im elektrischen Ofen teils hängend, teils liegend $^1/_2$ bis 1 Stunde lang auf eine Temperatur von 1200 bis 1250° C gebracht. Nach dem Abkühlen zeigten sie sich auffallend spröde, während die Festigkeit auf sehr kleine Werte heruntergegangen war. (Tab. III.)

Man hat es hier möglicherweise mit Kristallisationserscheinungen zu tun[1]), welche das sonst gleichmäßige Gefüge des amorphen Quarzglases in weit stärkerem Maße stören als die normalerweise vorhandenen Risse. Daß andererseits Störungsstellen sich auch sofort nach oder bei der Herstellung des Fadens ausbilden, zeigen Versuche, bei denen ein Faden einige Stunden nach der Herstellung mehrmals hintereinander zerrissen wurde, wobei auch das normale, in Fig. 3 dargestellte Verhalten auftrat, insofern als

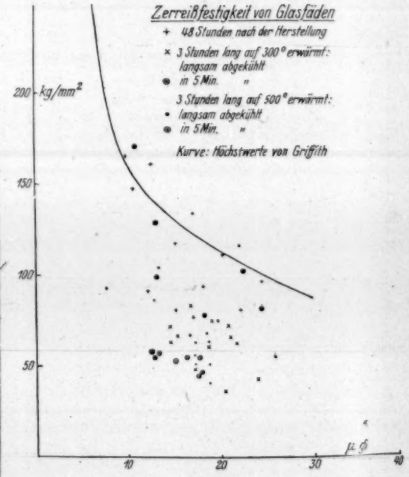

Fig. 6.

die Festigkeit mit abnehmender Fadenlänge zunahm. Man könnte hier an ein Nebeneinanderwirken von Rissen und Kristallisationszentren denken, von denen sich erstere sofort, die letzteren erst im Laufe längerer Zeit ausbilden.

Vergleichsweise wurden auch bei einigen Metalldrähten und bei Glasfäden die Zerreiß-

1) Handbuch der Physik Bd. X.

Tabelle IV.

Dicke in μ	Belastungsgewicht in g	kleinste und größte Bruchbelastung in g	Die Fäden rissen:
20,4	16,2		nach 0,5 Std.
20,4	15,48	10,6	,, 35 Min.
20,4	11,5	—32,7	,, mehreren Std.
20,5	9,1		,, 3 Std.
11,7	9,16	6,2—17,3	,, mehreren Std.
11,2	7,07		,, 5/60 Std.
11,2	7,07	5,8—16,9	,, 65/60 ,,
11,2	7,07		hing ohne zu zerreißen 23 Std.
14,3	11	8—22	nach mehreren Std.
16,3	12		,, ,, ,,
16,3	13		,, 50/60 Std.
16,3	7,5	7,8	,, 5/60 ,,
16,3	7,5	—25,3	hing ohne zu zerreißen 75 Std.
16,3	9		nach 20 Std.
16,3	15,22		,, 2 ,,
16,7	7,0		,, mehreren Std.
16,7	7,0	7,6	hing ohne zu zerreißen 40 Std.
16,7	9,15	—25,7	nach 3 Std.
50,1	28,5		,, 24 Std.
50,1	28,5		hing ohne zu zerreißen 75 Std.
50,1	40,5	47—94	nach 22 Std.
50,1	46,0		,, 6 ,,

festigkeitswerte bestimmt. Es ergab sich bei ersteren für die Höchstwerte von 6—10 Messungen eine Zunahme der Tragfähigkeit mit kleiner werdendem Radius gegenüber den normalen Werten bei Eisen-, Nickel- und Aluminium-, dagegen nicht bei Kupferdrähten. Allerdings wurden hier nur verhältnismäßig wenige Messungen gemacht. Die Glasfäden wurden in der Bunsenflamme mit der Hand gezogen und, wie bei Griffith, erst 40 Stunden nach der Herstellung untersucht. Es ergeben sich ungefähr dieselben Zerreißfestigkeitswerte, wie sie der Genannte gefunden hat. Einige Glasfäden wurden auch wie die Quarzfäden im Heizofen 3 Stunden lang bei 300 bzw. bei 500° getempert. Äußerlich zeigten diese Fäden keinen Unterschied gegen die anderen. Die Festigkeit war besonders bei den bei höherer Temperatur behandelten und schnell abgekühlten im allgemeinen etwas kleiner (Fig. 6).

Um festzustellen, ob die Dauer der Belastung einen Einfluß auf die Zerreißfestigkeit hat, wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen Fäden mit einem Gewicht, das noch keinen sofortigen Bruch bewirkte, belastet und so längere Zeit stehen gelassen wurden. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. IV zusammengestellt.

Ein klares Bild der Verhältnisse läßt sich danach nicht gewinnen, was wohl auch nach den Resultaten der vorhergehenden Versuche kaum zu erwarten war. Immerhin scheint so viel aus diesen Messungen hervorzugehen, daß tatsächlich eine Belastung, die noch keinen sofortigen Bruch zur Folge hat, einen solchen nach längerer Zeit hervorruft. Eine Deformation des Fadens an der Bruchstelle war in keinem Fall zu beobachten.

Legt man wie in Fig. 1 und 2 durch die Höchstwerte der Zerreißfestigkeit eine glatte Kurve, welche die Festigkeit als Funktion des Fadendurchmessers darstellt, so läßt sich diese Beziehung am besten darstellen durch die Funktion:

$$Z = \frac{a}{d} + b \qquad (1)$$

Z = Zerreißfestigkeit, d = Durchmesser, a und b = Konstanten.

Die Konstante b gibt dann die Zerreißfestigkeit, der sich der Wert Z mit zunehmendem Durchmesser nähert, also die Festigkeit dicker Stücke. Rechnet man die Zerreißfestigkeit Z durch Multiplikation mit dem Querschnitt in die Bruchbelastung P für einen bestimmten Faden d um, so ergibt sich

$$P = a' \cdot s + b \cdot q \qquad (2)$$

s = Umfang, q = Querschnitt } des Fadens.

Für die Konstanten der Gleichung 1 ergeben sich für die Fabrikfäden die Werte

1750 und 15

bei den selbsthergestellten Fäden die der größeren Festigkeit entsprechenden Werte

2700 und 60.

Dabei ist d in μ, die Belastung in kg/mm² gemessen. Die mit den angegebenen Konstanten berechneten Festigkeiten sind in den Tabellen I und II in den letzten Kolonnen eingetragen. Von den beiden Werten für die Konstante b stimmt der für die alten Fäden berechnete mit einer in Anbetracht der Ungenauigkeit der Extrapolation

aus der Fig. 1 befriedigenden Genauigkeit mit dem für dicke Stücke zu etwa 7 kg/mm² bestimmten Wert überein[1]) während sich der für frisch hergestellte Fäden extrapolierte Wert wesentlich höher ergibt.

Die Bruchfestigkeit eines Fadens setzt sich also aus zwei Teilen zusammen, von denen der eine proportional dem Querschnitt, der andere proportional dem Umfang abnimmt. Dem letzteren Anteil kommt bei kleinen Durchmessern immer wachsende Bedeutung zu. Um diese Bedeutung der Oberfläche in ihrer Ursache zu erklären, kann man zunächst nur annehmen, daß sie sich in irgend einem besonderen Zustande befindet, der eine größere Festigkeit zur Folge hat, z. B. vielleicht eine größere Dichte hat, als der äußere Teil des Fadens. Griffith hält es für wahrscheinlich, daß bei dünnen Fäden die Spalten weniger zahlreich und verhältnismäßig kleiner sind, was aber gerade das Hervortreten des Oberflächeneinflusses nicht erklärt. Ferner nimmt er an, daß im amorphen Zustand die Moleküle in Ketten angeordnet sind. Da bei Annahme eines nach allen Seiten gleich stark wirkenden Atoms die Erscheinungen nicht erklärt werden können, setzt er dabei voraus, daß die Anziehung der Moleküle in verschiedenen Richtungen verschiedene Größe hat. Darüber, wie diese Verschiedenheiten zustande kommen, äußert er sich allerdings nicht. Sind die Moleküle anfänglich nach Zufall angeordnet in einem Zustand, in dem das Energiepotential nicht ein Minimum darstellt, so sollen an einer größeren Anzahl von über den Körper verteilten Stellen, die für die Anordnung genügend günstig sind, die Moleküle sich in Ketten anzuordnen beginnen in denen die maximalen Anziehungen in Richtung der Längsachsen orientiert sind. Mit abnehmender Fadendicke ordnen sich diese nun immer mehr parallel zur Fadenachse an, und es tritt ihre molekulare, nach den Anziehungskräften zwischen den Molekülen berechnete Festigkeit um so stärker in Erscheinung, je dünner die Fäden sind. Wenn der Faden nur aus einer Reihe von Molekülen bestände, müßte er die molekulare Festigkeit haben.

Um speziell die beobachtete Gesetzmäßigkeit bei der Zunahme der Zerreißfestigkeit und die Bedeutung der Oberfläche bei dünnen Fäden zu erklären, nimmt Griffith im Sinne seiner Theorie an, daß besonders an der freien Oberfläche die stabilste Richtung der Moleküle die ist, bei der die maximalen Anziehungskräfte parallel zur Fadenachse gerichtet sind. Es bilden sich also dann an der Oberfläche in erster Linie Ketten. Diese zwingen ihrerseits wieder die nach innen benachbarten Teilchen in dieselbe Lage, und erst allmählich mit wachsender Entfernung von der Oberfläche ist die Maximalanziehung der Moleküle auch anders gerichtet. Es ist hier damit zu der Bildung einer Oberflächenschicht gekommen, deren Dicke im Verhältnis zum Radius um so größer ist, je dünner die Fäden sind. Gegenüber der Auffassung von Griffith kann man ohne besondere Annahmen über die zwischenmolekularen Kräfte zu einer Erklärung der Oberflächenwirkung kommen, wenn man annimmt, daß die Störungen im Gefüge des Fadens, welche seine Festigkeit herabsetzen, sich im wesentlichen nur im Innern des Fadens, dagegen nicht oder nur in geringerem Maße in seiner Oberflächenschicht ausbilden. Das Festwerden des in erweichtem Zustande des Materials ausgezogenen Fadens wird zuerst an der Oberfläche eintreten und hier störungsfrei vor sich gehen, während dann das Erstarren des inneren Teiles unter dem mechanischen Zwange der äußeren festen Röhre erfolgt, in der es sich befindet, so daß hier ein verstärkter Anlaß zur Ausbildung von Unregelmäßigkeiten im Gefüge des Materials gegeben ist, die dessen Festigkeit herabsetzen.

Zusammenfassung.

Bei der systematischen Untersuchung der Zerreißfestigkeit dünner Quarzglasfäden im Durchmesserbereich von 100 bis 1 μ zeigt sich die starke Zunahme der Festigkeit mit abnehmendem Durchmesser, die sich durch Häufung der Messungen quantitativ erfassen läßt und auf den für den Anstieg der Festigkeit maßgebenden Einfluß einer Oberflächenschicht hinweist. Die bei einem einzelnen Faden gemessene Festigkeit wächst mit abnehmender Fadenlänge, was dadurch erklärt wird, daß im Gefüge des Materials zahlreiche Störungsstellen vorhanden sind, von denen die ausgeprägteste zuerst zum Bruch führt. Frisch hergestellte Fäden zeigen eine merklich größere Zerreißfestigkeit als ältere. Der Einfluß der Oberfläche läßt sich dadurch erklären, daß diese beim Ausziehen des erweichten Materials zuerst störungsfrei erstarrt und daher eine größere Festigkeit besitzt als das später festgewordene und von Störungsstellen durchsetzte Innere des Fadens.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. November 1930.)

1) F. A. Schulze, Ann. d. Phys. **14**, 384, 1904.

Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung in organischen Flüssigkeiten.

Von Arno Kürten.

(Vorläufige Mitteilung.)

Im folgenden soll über eine neue Methode zur Messung des el. Kerreffekts, sowie über ihre Anwendung zur Untersuchung seiner Temperaturabhängigkeit berichtet werden. Zunächst sei der Gedankengang kurz angedeutet, auf den sich die Messungen gründen.

Durchsetzt ein Strahl geradlinig polarisierten Lichtes einen Körper, der sich in einem el. Felde befindet, so wird er im allgemeinen in zwei Komponenten aufgespalten, die $\perp$ zueinander polarisiert sind. Die Phasenverschiebung der beiden Strahlen, nach Durchlaufen einer Strecke l, innerhalb des Körpers im el. Feld, errechnet sich nach der einfachen von Kerr angegebenen Formel $\Delta = E^2 \cdot B \cdot l$, wobei B eine Materialkonstante, die sogenannte Kerrkonstante bedeutet. Passiert der Strahl nacheinander zwei

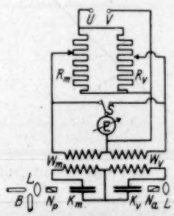

Fig. 1. Schema der Meßanordnung.

Kerrzellen, von sonst gleicher Beschaffenheit, in denen jedoch die Ebenen der el. Feldstärken $\perp$ aufeinander stehen, so vertauschen offensichtlich die beiden Strahlen ihre Rollen, so daß sich die Wirkungen der beiden Kerrzellen auf den Lichtstrahl gegenseitig aufheben, der Strahl tritt geradlinig polarisiert aus. Aus dieser Überlegung heraus entwickelten Schmidt und Des Coudres eine Methode zur Relativbestimmung von Kerrkonstanten. Sie benutzten je einen Kondensator mit festem, und einen mit meßbar veränderlichem Plattenabstand. Die zu untersuchende Substanz wurde in den Kondensator mit festem Plattenabstand gebracht, während der mit veränderlichem Plattenabstand eine Normalflüssigkeit enthielt. Beide Plattenpaare werden parallel an dieselbe E. M. K. gelegt. Man sieht leicht, daß sich die Kerrkonstanten der beiden Flüssigkeiten umgekehrt verhalten, wie die Quadrate derjenigen Plattenabstände in den beiden Zellen, bei denen der Lichtstrahl geradlinig polarisiert aus der zweiten Zelle austritt, also durch einen Analysatornikol ausgelöscht werden kann.

Das Prinzip, das dieser Methode zugrunde liegt, ist nun geradezu ideal, wenn es sich darum handelt, Änderungen der Kerrkonstante, z. B. mit der Temperatur, zu untersuchen, und messend zu verfolgen. Die ursprüngliche Meßanordnung wurde jedoch durch die in der Fig. 1 schematisch gezeichnete ersetzt. Die beiden Kerrzellen K_m und K_v sind ganz gleich gebaut und mit derselben Flüssigkeit gefüllt. Die zur Messung dienende Kerrzelle K_m befindet sich in einem Thermostaten, der el. geheizt oder auch mit einer Kältemischung beschickt werden kann. U und V sind die Klemmen eines Wechselstromgenerators für 500 per/sec. Die Spannungsteiler R_m und R_v gestatten die den Primärspulen der beiden Wandler W_m und W_v zugeführten Spannungen innerhalb weiter Grenzen beliebig zu verändern. E ist ein Präzisionsspannungszeiger, er kann durch Umlegen des Schalters S schnell mit den Primärklemmen von W_m oder W_v verbunden werden.

Zu Beginn jeder Messung wird nun mit Hilfe des Potentiometers R_v die Spannung, die an den Platten des Vergleichsgefäßes K_v liegt, so einreguliert, daß die dadurch in der Kerrzelle hervorgerufene Doppelbrechung den für die Beobachtung günstigsten Wert erreicht. Nun wird das Potentiometer R_m so lange verschoben, bis das Gesichtsfeld hinter dem Analysator wieder dunkel wird, dann ist offensichtlich die in dem Meßgefäß K_m erzeugte Phasenverschiebung entgegengesetzt gleich der in K_v hervorgebrachten. Nun wird die Temperatur von K_m mit Hilfe des Thermostaten verändert, während die Spannungen E_m und E_v sowie die Temperatur von K_v peinlich konstant gehalten werden. Zeigt sich eine Aufhellung des Gesichtsfeldes, also Änderung der Doppelbrechung, so bedeutet das wegen der Konstanz von Δ_v eine Änderung von Δ_m, und diese kann wegen der Konstanz von E_m ihren Grund nur in einer Änderung von B_m haben. Nun wird mit dem Potentiometer R_m die Spannung, die an den Platten von K_m liegt, so lange einreguliert, bis wieder Dunkelheit des Gesichtsfeldes eintritt. Nun ist wieder $\Delta_m = -\Delta_v$. So lange also E_v und damit Δ_v konstant gehalten wird, ist jede Änderung von E_m ein direktes Maß für die Änderung von B_m. Man hat $E \cdot B = \text{const}$, also für verschiedene Temperaturen $E_{t_0}^2 \cdot B_{t_0} = E_t^2 \cdot B_t$, und daraus $\frac{E_{t_0}^2}{E_t^2} = \frac{B_t}{B_{t_0}}$.

Die Meßgefäße wurden vor jedem Versuch auf das Sorgfältigste gereinigt, und im Vakuum getrocknet. Die untersuchten Substanzen wurden

„pro analysi" von Merck und Kahlbaum bezogen und nach entsprechender Reinigung direkt in die Meßgefäße überdestilliert. Die Messung der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kerrzellen, erfolgte durch ein Thermoelement,

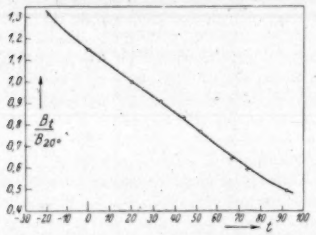

Fig. 2. Temperaturabhängigkeit bei Chlorbenzol.

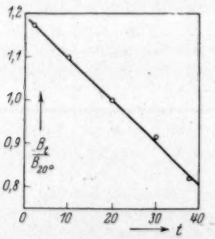

Fig. 3. Temperaturabhängigkeit bei Schwefelkohlenstoff.

dessen beide Lötstellen sich in zugeschmolzenen Ansatzröhren, dicht oberhalb der Kondensatorplatten befanden, so daß das zugehörige Galvanometer direkt die Temperaturdifferenz zwischen beiden Gefäßen anzeigt. Dabei konnte die Temperatur des Vergleichsgefäßes gleich der Zimmertemperatur gesetzt werden, da eine merkliche Erwärmung durch Stromwärme nicht eintrat. Die beigegebenen Zahlentafeln und Kurven (Fig. 2 u. 3) geben ein Bild von der Temperaturabhängigkeit von Schwefelkohlenstoff und Chlorbenzol, von der Temperatur, die Meßgenauigkeit beträgt, wie die Kurven zeigen etwa $^1/_2$ Proz.

Chlorbenzol.

t_m	E_m	E_v	$B_t/B_{20°}$
— 19°	140	160	1,31
0°	150	161	1,15
+ 20°	160	160	1,00
33°	168	159	0,91
44°	174	159	0,83
52°	181	159	0,76
67°	180	144	0,64
74°	187	144	0,58
92°	205	144	0,49

Schwefelkohlenstoff.

t_m	E_m	E_v	$B_t/B_{20°}$
+ 2°	202	218	1,17
10°	210	220	1,10
20°	218	218	1,00
30°	229	219	0,91
38°	207	190	0,84

(Eingegangen 29. November 1930.)

Die Wirkung des magnetischen Feldes auf die langwellige Strahlung des elektrischen Funkens.

Von M. A. Lewitsky.

Die von mir in den früheren Arbeiten[1]) beschriebenen Strahlen, welche ein Funken gibt, der durch ein Gemisch von Kanadabalsam und Molybdänkörnchen bestimmter Größe schlägt, sind ziemlich zahlreich und zeigen keine Regelmäßigkeit in ihren Wellenlängen. Es erscheint von selbst die Frage nach dem Ursprung und der Natur dieser Strahlen, die Frage, deren Beantwortung insofern nützlich sein wird, als sie den Weg aufweisen kann, die betreffende Strahlung möglichst zu verstärken.

Die erste Vermutung, die mir und, wie es scheint, auch den anderen Verfassern, welche mit ähnlichen Strahlen arbeiteten, in den Sinn kam, war die, daß die Strahlung den Eigenschwingungen der Metallkörnchen entspreche, vielleicht als Obertöne ihrer sehr zusammengesetzten und an intensiven Obertönen verhältnismäßig sehr reichen elektrischen Schwingungen zu erklären sei. Nach dem experimentellen Befund von Nichols und Tear[2]) muß die Wellenlänge der Grundschwingung sehr kleiner linearen Oszillatoren ungefähr 5mal größer sein als ihre eigene Länge. Der Grundton der von mir benutzten Körnchen (Länge 0,1 mm) müßte also in Luft einer Wellenlänge von ungefähr 0,5 mm entsprechen. Die beobachtete Wellenlänge 0,450 mm könnte vielleicht auf diese Weise gedeutet werden. Die kleinsten Wellenlängen 0,030; 0,075; 0,90; 0,136 mm müßten dann ungefähr den 15ten, 7ten, 5ten und 3ten Oberschwingungen entsprechen.

1) Physik. Zeitschr. **27**, 177, 1926; **28**, 821, 1927.

2) Phys. Rev. **21**, 609, 1923.

Die Theorie[1]) ergibt für die Kugel, daß solche Obertöne eine Energie besitzen, welche zu der des Grundtons beinahe als 1/225 : 1/49 : 1/25 : 1/9 : 1 sich verhalten müßte. Man kann erwarten, daß für einen Zylinder dessen Höhe gleich dem Durchmesser ist, wie es für meine Metallkörnchen gilt, die Verhältnisse ähnlich bleiben. Die wirkliche Intensität der entsprechenden Maxima wurde aber viel größer und erreichte sogar (bei 0,136) die des Grundtones. Deshalb scheint mir die Voraussetzung, daß diese Schwingungen die Hertzschen Schwingungen der metallischen Leiter sind, kaum wahrscheinlich zu sein.

Es ist noch eine andere Möglichkeit vorhanden, die kleinsten Wellenlängen des Systems der Körnchen zu erklären. Der Kanadabalsam muß bei dem Durchschlag des Funkens starke Erschütterungen in seinen Molekülen erleiden. Ein Teil der im Funken verdampfenden Moleküle zerfällt dabei in einfachere organische Gruppen. Alle diese Prozesse müssen von einer intensiven Strahlung begleitet sein, deren Wellenlängen den Ionenschwingungen des Kanadabalsams und seiner Zerfallsprodukte entsprechen müssen. Der Kanadabalsam besteht aus einem Gemisch von ätherischen Ölen, in denen der Benzolring die Hauptrolle spielt, und aus drei amorphen Säuren von sehr hohem Molekulargewicht[2]). Diese letzten müssen die charakteristischen Gruppen CH, CH_3 und CH_4 enthalten. Die ultraroten Schwingungen solcher molekularen Verbindungen kennen wir schon teilweise aus den Absorptionsuntersuchungen und aus ihrem Ramaneffekt. Das experimentelle Material lehrt uns, daß die Verbindungen, die das Benzol rein enthalten, eine Reihe charakteristischer Maxima bis zu 20 μ besitzen[3]) und daß den Gruppen CH, CH_2, CH_4 bestimmte Wellenlängen entsprechen, die zwischen 2—4 μ liegen[4]). Es ist nicht ausgeschlossen, daß die stark zusammengesetzten Moleküle des Kanadabalsams auch in äußerem Ultrarot bestimmte Eigenschwingungen ausführen können (die experimentelle Untersuchung dieser Frage ist in meinem Laboratorium bereits angefangen). Aber alle Maxima, die diese Flüssigkeiten bei Absorption und Ramaneffekt gewöhnlich zeigen, sind verschwommen und die Rotationslinien der Gase gehen viel näher zueinander, weil sie Bandenspektren angehören. Deshalb kann ich kaum glauben, daß die obengenannten Maxima, die ziemlich scharf ausgeprägt sind, die Ionenschwingungen des Kanadabalsams darstellen.

1) J. J. Thomson, Rec. Researches Oxf. 1893, p. 370.
2) H. Wolff, Die natürlichen Harze. Stg. 1928.
3) G. Lecomte, Le spectre infrarouge, S. 215.
4) Handb. d. Phys. **21**, S. 611—613; P. Daure, C. R. **188**, 61, 1929.

Es bleibt eine dritte Möglichkeit, die Entstehung der kürzesten Wellenlängen zu erklären. Die kleinen Funken, die zwischen den einzelnen Metallkörnchen überspringen, müssen selber Anlaß zu einer Ausstrahlung sehr kurzer elektrischer Wellen geben. Die Oberfläche der Körnchen wird im Funken heiß und die hinausfliegenden Elektronen kommen bald in Funkenzwischenräumen in einen stationären Schwingungszustand, welcher durch die Spannung an den Elektroden des Funkens und durch seine Länge bestimmt wird. Diese Schwingungen werden wir zum Unterschied von den Hertzschen und den Ionenschwingungen — Elektronenschwingungen nennen.

Die Frage nach der Natur der kürzesten Wellen, ob es Hertzsche, Ionen- oder Elektronenschwingungen sind, kann, wie mir scheint, die Wirkung des magnetischen Feldes auf diese Schwingungen entscheiden. Die Wirkung kann nur in letzterem Falle bemerkbar sein, da der Halleffekt in Metallen die Hertzschen Schwingungen verschwindend schwach beeinflußt und die Ionenschwingungen im Magnetfeld auch unmerkbare Wirkungen erleiden. Der Einfluß eines selbst ziemlich schwachen Magnetfeldes auf die Schwingungen des freien Elektrons muß aber bekanntlich der Beobachtung leicht zugänglich sein.

Die Strahlen von meinem Vibrator, der in früheren Arbeiten beschrieben ist, wurden mittelst eines Systems von Quarzlinsen kurzer Brennweite auf den Spalt konzentriert, wobei alle Abstände mit der elektrischen Brennweite berechnet wurden. Der Spalt stand im elektrischen Brennpunkt einer weiterfolgenden amorphen Quarzlinse von 8 cm Durchmesser, 30 cm optischer Brennweite. Weiter folgte ein Beugungsgitter und eine zweite Quarzlinse, von denselben Dimensionen wie die vorhergehende, die aber doppelbrechend war. Sie konzentrierte die Strahlen auf einer Röntgenplatte, die hinter schwarzem Papier stand. Es wurde also die photographische Wirkung der Strahlen benutzt, so wie es in meiner letzten Arbeit beschrieben ist[1]). Die Exposition dauerte 4 Stunden und die Platte wurde immer ungefähr um 5^0 zur vertikalen geneigt. Nach dem Entwickeln bemerkte man auf der Platte schwache Flecken, die auf einer hyperbolischen Kurve lagen und nur im Grundfleck bemerkte man einen schwachen Begleiter infolge der Doppelbrechung. Dann stellte ich meinen Vibrator zwischen die Pole eines kleinen Elektromagneten und wiederholte die Aufnahme, ebenfalls während 4 Stunden, indem die Richtung der zugeführten Spannung in bezug auf die des Magnetfeldes in verschiede-

1) Physik. Zeitschr. **31**, 769, 1930.

nen Versuchen verschieden genommen wurde. Die Aufnahme wurde immer in transversaler Richtung zum Magnetfelde gemacht. Unabhängig von der Richtung der elektrischen Kraft wiederholte sich immer ein und dieselbe Erscheinung: die beiden Grundflecke wurden heller und der schwächere Fleck verhältnismäßig stärker. Fig. 1, 2, 3 und 4 geben die Photometerkurven der Grundflecke ohne Feld und bei 2 A, 3 A

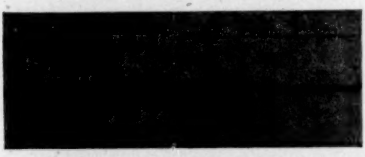

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

und 5 A Strom im Elektromagneten wieder, wobei die entsprechenden magnetischen Feldstärken 2300, 2800 und 3125 (Polabstand 18 mm) betrugen.

Die angeführten Aufnahmen entsprechen ein und derselben Richtung der erregenden Spannung. Bei anderen Richtungen war das Bild qualitativ dasselbe. Die Unabhängigkeit der Erscheinung von der Richtung der erregenden Kraft kann man dadurch erklären, daß der Funken durch die Körnchenanhäufung zickzackförmig schlägt und wegen der Unregelmäßigkeit der Körnchenverteilung verschiedene Richtungen der elektrischen Kraft in den einzelnen Fünkchen gleichmöglich sind.

Was die Beugungsbilder betrifft, so sahen sie jetzt verdoppelt aus und lagen wieder auf einer Hyperbel, so daß das gesamte Bild das Aussehen von Fig. 5 hatte. Dabei war die eine Seite immer deutlicher, die andere aber kaum merkbar. Das wiederholte sich systematisch in allen Aufnahmen infolge noch nicht aufgeklärten Ursachen.

Aus mehreren Aufnahmen konnte ich den Schluß ziehen, daß das magnetische Feld auf die kürzesten Wellen meines Vibrators eine merkliche Wirkung ausübt, und es also sehr wahrscheinlich ist, daß die drei auf die Röntgenplatte wirkenden Wellen (30 μ, 75—80 μ und 130—140 μ) den Schwingungen der freien Elektronen in einzelnen Fünkchen gehören.

Nehmen wir das an, so können wir die beobachtete Wirkung folgendermaßen erklären. Die aus den heißen Metallkörnchen hinausfliegenden Elektronen besitzen verschiedene Geschwindigkeiten und werden infolgedessen im Magnetfelde verschieden abgelenkt. Deshalb verbreitet sich der Funken im Magnetfelde auf eine größere Fläche und die wirkende Intensität wird größer. Gleichzeitig versuchen die Bahnen der einzelnen Elektronen sich der vertikalen Ebene zu nähern, da diese Ebene senkrecht zum Felde ist. Nehmen wir zuerst an, daß die Richtung der Elektronengeschwindigkeit beliebig ist, und sei die X-Achse die Richtung des Strahles und die Y-Achse die Richtung des magnetischen Feldes, so kommen für die Beobachtung nur die Y- und Z-Komponenten der Schwingung in Betracht. Da auf dem Wege

Fig. 5.

des Strahles ein Beugungsgitter steht, dessen Balken der Z-Achse parallel sind, so wird immer die Z-Komponente die schwächere. In dem Falle, wo die Gitterkonstante kleiner als die Wellenlänge ist, ist diese Schwächung theoretisch berechnet; hier muß diese Schwächung viel kleiner, aber noch merklich sein. Wir nehmen also an,

daß die Y-Komponente immer stärker erscheint. Stellen wir uns jetzt vor, daß die Schwingungsebenen beider Strahlen im Quarz parallel der Z- und Y-Achse sind; dann muß die Linse einen schwächeren Z-Fleck und einen stärkeren Y-Fleck geben. Das Magnetfeld übt keinen Einfluß auf die Y-Komponente aus. Da aber die Bahnen der Elektronen jetzt der Vertikalebene näher sind, so wird die Z-Komponente vergrößert. Also muß der Z-Fleck stärker werden, während der Y-Fleck unverändert bleibt. Dasselbe bleibt nur in etwas anderen Verhältnissen erhalten, wenn die Richtungen der Schwingungsebenen im Kristall einen Winkel mit der Y- und Z-Achse bilden.

Es wird also sehr wahrscheinlich, daß die kleinsten Wellen, die mit meinem Vibrator beobachtet werden, wirklich durch die Schwingungen der freien Elektronen im Funken hervorgerufen sind.

Die Photometrierung des stärkeren Fleckes (Fig. 2, 3, 4) zeigt eine Zerspaltung dieses Fleckes in einige Teile. Da die Aufnahme durch das unhomogene Papier gemacht wurde, und da das Photometrieren bei starker Vergrößerung (in Fig. 2, 3, 4 beinahe 40) auf alle zufälligen Stäubchen auf der Platte empfindlich ist, so kann man diese Zerspaltung durchaus nicht mit Sicherheit dem Magnetfelde zuschreiben.

Wenn die auf die photographische Schicht wirkenden Strahlen von den Schwingungen der freien Elektronen stammen, so muß die Vergrößerung der Zahl der Elektronen im Funken diese Strahlen verstärken. Die Vergrößerung der Elektronendichte im Funken ruft aber eine Herabsetzung der Spannung hervor, die Intensität der photographischen Wirkung hängt aber wesentlich von der Größe der Spannung an den Elektroden des Funkens ab[1]). Ich habe aber aus einigen Beobachtungen bemerkt, daß die Hauptrolle dabei der Kathodenfall im Funken spielt, und da dieser in einzelnen Fünkchen wahrscheinlich normal ist, so bleibt die Hoffnung, daß durch die Vergrößerung der Zahl der Elektronen (des Stromes) der Effekt der Spannung nicht bedeutend beeinflußt wird.

Die Vermehrung der Elektronenzahl erreichte ich auf zwei Weisen. Zuerst brachte ich in Kanadabalsam einige geringe Mengen von *Na*- oder *Li*-Chlorid. Es wurde nur im Falle von *Li* eine schwache Vergrößerung der Intensität der Flecken bemerkt.

Zweitens versuchte ich den Funken mit ultraviolettem Lichte zu bestrahlen. Das gab eine merkliche Vergrößerung der Intensität der Flecken. Da die Spannung dabei wirklich bedeutend fällt, kann dieser Effekt nur dem überwiegenden Einflusse der Zahl der schwingenden Zentren zugeschrieben werden.

Ich versuchte weiter eine deutliche Aufnahme des Spaltes auf einer vertikalen Röntgenplatte zu erreichen. Die Exposition erfolgte mit dem Funken im Vibrator, der mit ultraviolettem Lichte beleuchtet wurde. Nach sechs oder sieben vergeblichen Versuchen, wobei ich nur diffuse Streifen bekam, gelang es mir eine schwache dünne Linie zu erhalten, mit zwei diffusen Streifen an der rechten Seite, die wieder den Wellenlängen 75—80 μ und 130—140 μ entsprachen (Spaltbreite 0,3 mm). Die Aufnahme ist aber für die Reproduktion zu schwach, so daß ich sie an dieser Stelle leider nicht veröffentlichen kann.

Leningrad, Phys.-Techn. Staatsinstitut.

(Eingegangen 27. Oktober 1930.)

1) M. Lewitsky, l. c.

Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung.

Von Karl Lichtenecker und Karl Rother

§ 1. Die Problemstellung.

Für Eigenschaftswerte strukturloser Mischkörper, deren Beurteilung auf Grund von Vorgängen erfolgt, die den Gesetzen der stationären Strömung folgen, hat der eine von uns das logarithmische Mischungsgesetz aufgestellt, durch Näherungsverfahren innerhalb gewisser Grenzen theoretisch als richtig erwiesen und die Übereinstimmung dieses Gesetzes mit den Ergebnissen der experimentellen Messung systematisch für eine Reihe von Mischkörpereigenschaften, insbesondere für elektrische und thermische Leitfähigkeit, Widerstand, Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex dargetan. Trotzdem hat es noch an einer allgemeinen Ableitung dieses Mischungsgesetzes aus anerkannten, nur auf der Lehre von der stationären Strömung fußenden Prinzipien gefehlt. Die vorliegende Arbeit liefert diese allgemeine Ableitung des log. Mischungsgesetzes. Zugleich enthält sie eine kritische Untersuchung der einzelnen, zu ihrer Ableitung verwendeten Prinzipien.

§ 2. Das System der Postulate.

I. Das Postulat der Unabhängigkeit von der Vorgeschichte.

Dieses Postulat besagt, daß der Eigenschaftswert x des Mischkörpers nicht abhängig sein

darf von der Art, wie die Mischung zustande gekommen ist. Der Eigenschaftswert x soll also eine eindeutig definierte Funktion der Eigenschaftswerte der beiden Komponenten x_1 und x_2 und der Raumanteile der Komponenten Θ_1 und Θ_2 sein, somit, da $\Theta_2 = 1 - \Theta_1$ ist:

$$x = F(x_1, x_2, \Theta), \qquad \text{(I)}$$

wobei mit Hinweglassung des Index Θ statt Θ_1 geschrieben ist.

II. Das Wienersche Proportionalitäts-Postulat

sagt aus, daß der Eigenschaftswert des Mischkörpers sich ver-n-facht, wenn die Eigenschaftswerte beider Komponenten den n-fachen Wert haben. Die Funktion F ist somit positiv homogen von erster Ordnung in den Veränderlichen x_1 und x_2:

$$F(nx_1, nx_2, \Theta) = n \cdot F(x_1, x_2, \Theta). \qquad \text{(II)}$$

III. Das Postulat der unveränderten Anwendbarkeit der Mischungsformel auf Mischkörper höherer Stufe, d. h. auf Mischkörper, die selbst wieder durch Mischung aus den beiden reinen Ausgangskörpern hervorgegangen sind.

Bezeichnen ϑ_1 und ϑ_2 die Raumanteile irgendeiner Mischung aus den reinen Ausgangsstoffen, ϑ_1' und ϑ_2' entsprechend die Raumanteile irgendeiner anderen solchen Mischung erster Stufe und bezeichnen schließlich θ_1 und θ_2 die Raumanteile, mit welchen diese beiden Mischkörper erster Stufe zu dem Mischkörper zweiter Stufe zusammentreten, so lautet die mathematische Formulierung dieses Postulates:

$$x = F\left(F(x_1, x_2, \vartheta),\ F(x_1, x_2, \vartheta'),\ \theta\right).$$

Da jede solche Mischung zweiter Stufe sich offenbar auch unmittelbar durch eine entsprechende Mischung erster Stufe aus den reinen Bestandteilen herstellen lassen muß, (Prinzip 1!) gilt auch

$$x = F(x_1, x_2, \Theta),$$

wobei Θ eine eindeutige Funktion der Raumanteile, ϑ, ϑ' und θ ist:

$$\Theta = \Theta(\vartheta, \vartheta', \theta).$$

Das Postulat der unveränderten Anwendbarkeit der Mischungsformel auf Mischkörper höherer Stufe findet daher seinen Ausdruck als Gruppenprinzip:

$$F\left(F(x_1, x_2, \vartheta), F(x_1, x_2, \vartheta'), \theta\right) = F(x_1, x_2, \Theta), \qquad \text{(III)}$$

wobei die oben angeschriebene Funktionalbeziehung für Θ gilt.

IV. Außer diesen drei Forderungen ist in sehr vielen Fällen, zumindest in einem für die experimentelle Verifikation vollkommen hinreichenden Maße die Bedingung der Volumskonstanz erfüllt. Diese Bedingung läßt sich in der obigen Bezeichnungsweise, wie unmittelbar ersichtlich ist, schreiben:

$$\Theta = \vartheta\theta + \vartheta'(1 - \theta). \qquad \text{(IV)}$$

§ 3. Die Diskussion der einzelnen Postulate.

Zu I und IV. Die Berechtigung des Postulates (I) ist grundsätzlich einleuchtend und unbestritten. Dort, wo es nicht erfüllt ist, wo also insbesondere der Eigenschaftswert des Mischkörpers von seiner mechanischen oder physikalischen Vorgeschichte abhängt, kann sinnvoll nach einem Mischungsgesetz, das diesen Eigenschaftswert aus den Eigenschaftswerten der Bestandteile und dem Mischungsverhältnis allein herleitet, nicht gefragt werden. Durch das Postulat soll nicht bloß ausgeschlossen sein, daß der Mischkörper durch irgendeine seine Eigenschaften verändernde Behandlung eine Struktur erhalten hat, sondern auch, daß eine solche Strukturierung spontan während oder nach der Entstehung eingetreten ist. (Auftreten der einen Komponente als Einschluß in der anderen, sei es in Kugelform, sei es ohne regelmäßige Gestalt der eingeschlossenen Partikel; Bildung eines neuen dritten Bestandteiles — Mischkristall — im Gemenge beider Ausgangskörper, dendritische oder andere Strukturen.) Die im allgemeinen tensoriellen Eigenschaften des Mischkörpers wie Leitfähigkeit, Brechungsindex usw. degenerieren für einen in diesem Sinne strukturlosen Mischkörper zu einer Größe, die für alle Raumrichtungen den gleichen absoluten Betrag hat. Die Volumsänderung durch die Mischung wird durch ein eigenes Postulat (IV) ausgeschlossen, um erkennen zu lassen, welche Folgerungen für ein allgemeines Mischungsgesetz von dieser besonderen Annahme abhängig sind.

Zu II. Das Wienersche „Proportionalitätspostulat" ergibt sich aus den Gesetzen der stationären Strömung und ist von O. Wiener zum ersten Male ausgesprochen und eingehend begründet worden[1]).

Zu III. Aus den Postulaten I und II läßt sich auch mit Annahme der Volumkonstanz (IV) ein allgemeines Mischungsgesetz strukturloser Mischkörper nicht herleiten. Es wurde daher sowohl bei der Aufstellung des logarithmischen Mischungsgesetzes durch den einen von uns[2]) als auch bei späteren Versuchen einer Herleitung

1) O. Wiener, Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung. Abhdl. d. kgl. Akad. d. Wiss. Leipzig 1912, 509—604.

2) Lichtenecker, Physik. Zeitschr. 25, 169—181, 193—204 u. 225—233, 1924.

dieses Gesetzes irgendeine Zusatzannahme gemacht. Es war dies in zeitlicher Folge: Lichteneckers Prinzip der Invarianz gegen Inversion[1]) und die als Superpositionsprinzip[2]) oder als Additivitätsprinzip[3]) bezeichnete Annahme, daß irgendeine Funktion ψ des Eigenschaftswertes, sein „Einfluß" existiert, so zwar, daß diese Funktion für den Mischkörper sich linear nach der Newtonschen Mischungsregel (Gesellschaftsregel) aus den Werten dieser Funktion für die beiden reinen Ausgangsstoffe und aus ihrem Raumverhältnis in der Mischung ergibt. An Stelle dieser mehr oder weniger willkürlichen ergänzenden Annahmen wird hier als notwendige und, wie sich zeigt, auch hinreichende Forderung das Postulat der „unveränderten Anwendbarkeit der Mischungsformel bei wiederholter Mischung" (III) aufgestellt. Dieses Postulat ist seinem Inhalte nach neu, es folgt aber, wie jetzt gezeigt werden soll, ebenso wie das Wienersche Postulat II unmittelbar aus dem Begriffe des strukturlosen Mischkörpers und aus der Theorie der stationären Strömung allein[4]). Nach O. Wiener hat ein Mischungsgesetz die folgende Frage zu beantworten: „In ein Feld, das der Differentialgleichung der stationären Strömung unterliegt, sei ein beliebiger Mischkörper eingebettet; welches sind dann die Konstanten eines einheitlichen Körpers, der den Mischkörper derartig ersetzt, daß das äußere Feld unverändert bleibt?" „Dieses Ersetzen kann nicht unmittelbar an der Körperoberfläche selbst stattfinden, sondern nur an einer ihn umschließenden ‚Gleichförmigkeitsfläche', deren Abstand von der Körperoberfläche zwar groß gegenüber den Abmessungen der Bestandteile, zugleich aber klein gegenüber den Abmessungen des Körpers selbst sein muß."

In diesem Sinne und in diesem Umfange kann also jede Mischung aus zwei reinen Ausgangsstoffen — wir wollen sie in Hinkunft eine Mischung von der ersten Stufe nennen — ersetzt werden durch einen einheitlichen Ersatzkörper. Mischt man nun zwei solche Mischkörper erster Stufe in irgend einem Mischverhältnis zu einem Mischkörper „zweiter Stufe" zusammen und besteht überhaupt ein allgemeines Mischungsgesetz im Sinne des I. Postulates, dessen Ergebnisse von den Begleitumständen bei der Entstehung des Mischkörpers nicht abhängen, so muß der so entstandene neue Mischkörper die gleichen Eigenschaftswerte zeigen, wie jener, der bei gleicher stofflicher Zusammensetzung aus den beiden reinen Ausgangskörpern hergestellt werden kann. Da es aber der Sinn des Mischungsgesetzes überhaupt ist, Mischkörper bezüglich ihrer Wirkung auf das äußere Feld innerhalb der eben gekennzeichneten Grenzen durch einheitliche Ersatzkörper zu ersetzen, für solche einheitliche Körper aber nach unserer Voraussetzung ein allgemeines Mischungsgesetz existieren soll, so muß sich schließlich die Eigenschaft des Mischkörpers zweiter Stufe nach diesem Gesetz auch berechnen lassen aus den Eigenschaftswerten der beiden einheitlichen Ersatzkörper, welche die beiden Mischkörper erster Stufe ersetzen, d. h.: das gesuchte Mischungsgesetz muß auf die Mischung bereits gemischter Körper genau ebenso anwendbar sein wie auf die Mischung der reinen Ausgangskörper selbst. Das hier neu aufgestellte Prinzip, das auch als „Prinzip der Invarianz gegen wiederholte Anwendung" oder kurz als „Gruppenprinzip" bezeichnet werden kann, ist natürlich auch der unmittelbaren experimentellen Verifikation zugänglich.

1) a. a. O., Kapitel IV.

2) J. Dejmek, Physik. Zeitschr. **28**, 409, 1927; ferner **29**, 807, 1928.

3) A. Piekara, Compt. Rend. Soc. Pol. IV, 251, 1929; Physik. Zeitschr. **31**, 579, 1930.

4) Vgl. § 5 der vorliegenden Arbeit, vorletzter Absatz.

§ 4. Die allgemeine Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes.

Vor Eingehen in die Rechnung soll im Anschlusse an § 2 eine vereinfachte Schreibweise eingeführt werden. Es werde gesetzt:

$$\left.\begin{aligned} F(x_1, x_2, \Theta) &= F \\ F(x_1, x_2, \vartheta) &= f \\ F(x_1, x_2, \vartheta') &= f' \\ F(f, f', \theta) &= \bar{f} \end{aligned}\right\}. \qquad (1)$$

Da F positiv homogen von erster Ordnung in x_1 und x_2 ist, (Postulat II), gilt allgemein die Eulersche Identität:

$$x_1 \cdot \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_2 \cdot \frac{\partial F}{\partial x_2} = F. \qquad (2)$$

Insbesondere können wir sie auch auf $\bar{f}$ anwenden, wobei statt x_1 und x_2 bezüglich f und f' und für den Raumanteil sein Wert θ zu setzen ist. Mit Berücksichtigung des Postulates der unveränderten Anwendbarkeit auf Mischkörper höherer Stufe (Gruppenprinzip III), welches wir jetzt unter Benützung der eingeführten vereinfachten Schreibweise durch $\bar{f} = F$ ausdrücken können, lautet die Eulersche Identität:

$$f \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial f} + f' \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial f'} = F. \qquad (3)$$

Zur Bestimmung der in Gleichung (3) auftretenden partiellen Ableitungen differenzieren wir die

Gleichung (III) $\bar{f} = F$

$$\left.\begin{array}{lll} \text{nach } \vartheta & \dots & \dfrac{\partial \bar{f}}{\partial f}\cdot\dfrac{\partial f}{\partial \vartheta} = \dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\cdot\dfrac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \\ \text{nach } \vartheta' & \dots & \dfrac{\partial \bar{f}}{\partial f'}\cdot\dfrac{\partial f'}{\partial \vartheta'} = \dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\cdot\dfrac{\partial \Theta}{\partial \vartheta'} \end{array}\right| \quad (4)$$

Setzt man die hieraus sich ergebenden Werte von $\frac{\partial \bar{f}}{\partial f}$ und $\frac{\partial \bar{f}}{\partial f'}$ in Gleichung (3) ein und dividiert die ganze Gleichung durch $\frac{\partial F}{\partial \Theta}$, so erhält man

$$f\,\frac{\dfrac{\partial \Theta}{\partial \vartheta}}{\dfrac{\partial f}{\partial \vartheta}} + f'\cdot\frac{\dfrac{\partial \Theta}{\partial \vartheta'}}{\dfrac{\partial f'}{\partial \vartheta'}} = \frac{F}{\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}}. \quad (5)$$

Nach IV ist $\frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} = \theta$ und $\frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta'} = 1-\theta$; dies in die vorige Gleichung eingesetzt, gibt:

$$\theta\cdot\frac{f}{\dfrac{\partial f}{\partial \vartheta}} + (1-\theta)\cdot\frac{f'}{\dfrac{\partial f'}{\partial \vartheta'}} = \frac{F}{\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}}. \quad (6)$$

Ableitung dieser Beziehung nach θ liefert schließlich, wenn man berücksichtigt, daß $\frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = \vartheta - \vartheta'$ ist:

$$\frac{1}{\vartheta-\vartheta'}\begin{vmatrix} f & f' \\ \dfrac{\partial f}{\partial \vartheta} & \dfrac{f'}{\partial f}{\partial \vartheta'} \end{vmatrix} = \frac{\left(\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2 - F\cdot\dfrac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2}. \quad (7)$$

Die linke Seite der Identität (7) enthält nur Größen, die sich auf die beiden Mischungen erster Stufe beziehen und hängt von der Größe θ nicht ab, welche ja das Mischungsverhältnis festlegt, in welchem die beiden Mischungen erster Stufe zu dem Mischkörper zweiter Stufe zusammentreten. Daher kann auch die rechte Seite von (7) nicht von θ abhängen. Da aber θ auf der rechten Seite nur durch Vermittlung von Θ auftritt, in diesem aber wirklich enthalten ist[1]), so kann auch der Ausdruck auf der rechten Seite der Identität von Θ nicht abhängen; d. h.

$$\frac{\left(\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2 - F\,\dfrac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2} = \varphi(x_1, x_2). \quad (8)$$

Es läßt sich aber sogleich weiter zeigen, daß dieser Ausdruck nicht nur von Θ unabhängig ist, sondern auch x_1 und x_2 gar nicht wirklich enthalten kann, somit eine Konstante sein muß.

1) Abgesehen von dem trivialen Falle $\vartheta = \vartheta'$.

Aus

$$\bar{f} = F;\quad \frac{\partial \bar{f}}{\partial \theta} = \frac{\partial F}{\partial \Theta}\cdot\frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = \frac{\partial F}{\partial \Theta}\cdot(\vartheta - \vartheta');$$
$$\frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}\cdot\left(\frac{\partial \Theta}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{\partial F}{\partial \Theta}\cdot\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2}$$

folgt nämlich

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = \frac{\partial \bar{f}}{\partial \theta}\cdot\frac{1}{\vartheta-\vartheta'};\quad \frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2} = \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \theta^2}\cdot\left(\frac{1}{\vartheta-\vartheta'}\right)^2. \quad (9)$$

Dies in den Ausdruck (8) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{\left(\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2 - F\,\dfrac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2} = \frac{\left(\dfrac{\partial \bar{f}}{\partial \theta}\right)^2 - \bar{f}\cdot\dfrac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \theta^2}}{\left(\dfrac{\partial \bar{f}}{\partial \theta}\right)^2}. \quad (10)$$

Da $\bar{f}$ eine Funktion von f, f' und θ ist, so kann der Ausdruck auf der rechten Seite der Gl. (10) nur von diesen Größen abhängen. Von dem damit identisch gleichen Ausdruck auf der linken Seite der Gl. (10) wissen wir, daß er nur von x_1 und x_2, aber sicher nicht von θ oder Θ abhängen kann. Somit kann

$$\frac{\left(\dfrac{\partial \bar{f}}{\partial \theta}\right)^2 - \bar{f}\cdot\dfrac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \theta^2}}{\left(\dfrac{\partial \bar{f}}{\partial \theta}\right)^2}$$

weder θ noch auch f oder f' wirklich enthalten, denn sonst würde der Ausdruck durch Vermittlung von f und f' auch noch von den Größen θ und ϑ' abhängen. $\varphi(x_1, x_2)$ ist daher eine Konstante, die im Folgenden mit k bezeichnet sei.

Aus (8) ergibt sich hiernach

$$F\cdot\frac{\dfrac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2}}{\left(\dfrac{\partial F}{\partial \Theta}\right)^2} = 1-k. \quad (11)$$

Integration nach Θ liefert:

$$\lg\frac{\partial F}{\partial \Theta} = \lg F^{1-k} + \lg g, \quad (12)$$

wobei die Integrationskonstante $\lg g(x_1, x_2)$ noch von x_1 und x_2 abhängen kann. Gleichung (12) kann man auch schreiben:

$$\frac{1}{F^{1-k}}\cdot\frac{\partial F}{\partial \Theta} = g(x_1, x_2). \quad (13)$$

Bei neuerlicher Integration nach Θ sind die beiden Fälle zu unterscheiden:

1) $k \neq 0$ und 2) $k = 0$.

1) Aus (13) folgt

$$\frac{1}{k}\cdot F^k = \Theta\cdot g(x_1, x_2) + h(x_1, x_2). \quad (14)$$

Mit den Randbedingungen

$$\left.\begin{aligned} F(x_1, x_2, 0) &= x_2 \\ F(x_1, x_2, 1) &= x_1 \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

ergibt sich schließlich

$$F^k = x^k = \Theta x_1^k + (1-\Theta)\, x_2^k. \qquad (16)$$

Dies ist das bekannte Potenzgesetz, das für skalare Eigenschaften (z. B.: spez. Gewicht: $k = 1$; spez. Volum: $k = -1$) und für tensorielle in besonderen Fällen gilt (Serien- und Parallelschaltung).

2) Im Falle $k = 0$ erhält man durch Integration von (13)

$$\lg F = \Theta\, g(x_1, x_2) + h(x_1, x_2). \qquad (17)$$

Mit Berücksichtigung der Randbedingungen gelangt man zu dem logarithmischen Mischungsgesetz:

$$\lg F = \lg x = \Theta \lg x_1 + (1-\Theta) \lg x_2. \qquad (18)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Gleichung (6) für $\vartheta = 1$ und $\vartheta' = 0$ oder auch Gleichung (8) allgemein unmittelbar ohne die Kenntnis von $\varphi(x_1, x_2) = \text{const.}$ integriert werden kann. Man gelangt so einerseits wieder für $\varphi(x_1, x_2) \neq 0$ zu einem Exponentialgesetz von der Form

$$F^{\varphi(x_1, x_2)} = \Theta x_1^{\varphi(x_1, x_2)} + (1-\Theta)\, x_2^{\varphi(x_1, x_2)}, \qquad (19)$$

andererseits mit $\varphi(x_1, x_2) = 0$ zum logarithmischen Gesetz (18). Das so gewonnene Exponentialgesetz (19) genügt aber im allgemeinen dem Gruppenprinzip (III) nicht; nur für $\varphi(x_1, x_2) =$ konst, wobei es in das Potenzgesetz der früheren Herleitung übergeht, ist die Forderung (III) erfüllt.

Das logarithmische Mischungsgesetz ist ein Grenzfall der Potenzformel, da es bei Berücksichtigung der Randbedingungen durch den Grenzübergang

$$k \to \text{Null}$$

aus ihr hervorgeht. Man sieht übrigens auch unmittelbar:

Für einen beliebigen, gegen die Einheit kleinen Exponenten $\varepsilon \ll 1$ gilt bis auf Glieder höherer Ordnung

$$x^\varepsilon = 1 + \varepsilon \lg x.$$

Dies in die Potenzformel

$$x^\varepsilon = \vartheta_1 x_1^\varepsilon + \vartheta_2 x_2^\varepsilon$$

eingesetzt, gibt:

$$1 + \varepsilon \lg x = \vartheta_1 (1 + \varepsilon \lg x_1) + \vartheta_2 (1 + \varepsilon \lg x_2),$$

oder wegen $1 = \vartheta_1 + \vartheta_2$ schließlich

$$\lg x = \vartheta_1 \lg x_1 + \vartheta_2 \lg x_2,$$

also das log. Mischungsgesetz.

§ 5. Zusammenhang zwischen dem „Gruppenpostulat" und dem Postulat der „Additivität".

Im Vorausgegangenen ist gezeigt, daß für im allgemeinen tensorielle Eigenschaften im Falle strukturloser Mischkörper das logarithmische Mischungsgesetz aus den Postulaten I—IV folgt. Die Geltung des Potenzgesetzes, das außer dem logarithmischen Mischungsgesetz den aufgestellten Postulaten ebenfalls genügt, setzt voraus, daß die Körpereigenschaft, auf die das Mischungsgesetz angewendet werden soll, entweder eine unmittelbar skalar additive Größe ist, wie das spezifische Gewicht, oder eine Potenz einer solchen, wie spezifisches Volumen, Ausströmungsgeschwindigkeit usw.

Die erste Aufstellung des logarithmischen Mischungsgesetzes gelang 1924 dem einen von uns unter der zunächst auf die Ergebnisse der experimentellen Forschung gestützten Annahme, die gesuchte Mischungsformel sei für Widerstand und Leitfähigkeit dieselbe, also unter der Annahme der Invarianz gegen Inversion. Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung erweist somit nachträglich das Lichteneckersche Inversionspostulat als berechtigt.

Später wurde es unternommen, das logarithmische Mischungsgesetz außer aus den Postulaten I, II und IV aus einer Zusatzannahme herzuleiten, die als Superpositions- oder als Additivitätsprinzip bezeichnet wird. Eine Begründung dieser Annahme findet sich nicht angegeben. Sie dürfte außer auf dem vorausbekannten Endergebnis darauf beruhen, daß alle bisher versuchsweise eingeführten Mischungsformeln mit dem logarithmischen Mischungsgesetz darin übereinstimmen, daß sie dem Superpositionsprinzip genügen. Es führt genau wie das von uns verwendete Gruppenprinzip neben dem Potenzgesetz zum logarithmischen Mischungsgesetz.

Daß bei Geltung des Superpositionsprinzips Invarianz gegen wiederholte Anwendung besteht, ist durch Einsetzen ohne weiteres einzusehen. Nicht in so einfacher Weise läßt sich jedoch umgekehrt die Geltung des Superpositionsprinzips aus dem Gruppenprinzip herleiten. Da aber im vorausgegangenen § 4 gezeigt ist, daß aus dem Gruppenprinzip im Verein mit den übrigen, gemeinsam verwendeten Postulaten lediglich das logarithmische Mischungsgesetz oder das Potenzgesetz folgt, für beide aber das Superpositionsprinzip zutrifft, ergibt sich nunmehr die

volle Äquivalenz dieser beiden Postulate[1]).

Das hier kurz als Gruppenprinzip bezeichnete Postulat findet sich zum erstenmal ausgesprochen in einer Arbeit des einen von uns über strukturierte Mischkörper[2]). Dort wurde für einen bestimmten Typus[3]) strukturierter Mischkörper, die eine Mischreihe zwischen den Grenzfällen der Serien- und der Parallelschaltung bilden, eine Mischformel mitgeteilt, die sowohl dem Wienerschen Proportionalitäts-Postulat II als auch dem Prinzip der Invarianz gegen Inversion genügt, aber nicht der Invarianzbedingung gegenüber wiederholter Anwendung. Hieraus geht hervor, daß eine Äquivalenz, wie sie zwischen Superpositionsprinzip und Gruppenprinzip stattthat, zwischen dem Inversionsprinzip einerseits und den beiden vorgenannten Prinzipien andererseits nicht besteht. Wohl folgt aus dem Gruppenprinzip für tensorielle Körpereigenschaften das logarithmische Mischungsgesetz, und damit das Inversionsprinzip; aus dem Inversionsprinzip dagegen folgt zwar das logarithmische Mischungsgesetz, aber nicht als einzig mögliche Folge.

Von den in der Literatur verwendeten, einander durchwegs widersprechenden Mischformeln sind die Regel von Beer (Dale u. Gladstone)

$$\sqrt{x} = \vartheta_1 \sqrt{x_1} + \vartheta_2 \sqrt{x_2}$$

und die Formel von Silberstein

$$x = \vartheta_1 x_1 + \vartheta_2 x_2$$

zwei Spezialfälle des Potenzgesetzes; sie scheiden daher für die Berechnung tensorieller Körpereigenschaften im Felde der stationären Strömung aus, obwohl sie dem hier eingeführten Postulatensystem genügen. Die Formel von Lorenz-Lorentz:

$$\frac{x-1}{x+2} = \vartheta_1 \frac{x_1-1}{x_1+2} + \vartheta_2 \frac{x_2-1}{x_2+2}$$

genügt dagegen zwar dem I. und IV. und dem hier neu eingeführten III. Postulat, nicht aber, wie zuerst O. Wiener hervorgehoben hat, der Proportionalitätsforderung II. Die von O. Wiener gegebene Erweiterung der Formel von Lorenz-Lorentz enthält ebenso wie eine von Pulfrich für die spezifische Refraktion angegebene Mischformel eine weitere zunächst unbestimmt gelassene Variable, deren Wert je nach der vorliegenden Struktur des Mischkörpers nachträglich gewählt werden kann. Beide scheiden also als allgemein gültige Mischformeln für strukturlose Mischkörper gleichfalls aus.

Reichenberg-Prag, am 15. Oktober 1930.

(Eingegangen 27. Oktober 1930.)

1) Dieser Äquivalenz zwischen Gruppen- und Superpositionsprinzip kommt eine allgemeine Bedeutung für das weite Gebiet physikalischer Erscheinungen zu, für die das Superpositionsprinzip gilt. Der Geltung des Superpositionsprinzips sind bestimmte Grenzen gesteckt. Es kann von Nutzen sein zu wissen, daß diese Grenzen mit denen für die Geltung des Gruppenprinzips universell zusammenfallen. Die Bestimmung der zunächst offen gelassenen skalaren „Einflußfunktion" ψ als natürlicher Logarithmus des Betrages der tensoriellen Körpereigenschaft, die das logarithmische Mischungsgesetz liefert, läßt z. B. die Entropie als den, skalarer Addition fähigen Einfluß der mikroskopischen Verteilung auf den makroskopischen Zustand hervortreten. Auf den Zusammenhang des logarithmischen Mischungsgesetzes mit dem thermodynamischen Wahrscheinlichkeitsproblem wurde bereits hingewiesen. (K. Lichtenecker, Physik. Zeitschr. **28**, 417, 1927.)

2) K. Lichtenecker, Physik. Zeitschr. **30**, 805, 1929.

3) $u = 1/2$.

Bemerkung zu der Arbeit von R. Sänger: „Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation insbesondere unter Berücksichtigung der freien Drehbarkeit".

Von Lothar Meyer.

R. Sänger[1]) schließt auf Grund seiner Dielektrizitätskonstanten-Messungen von 1,2 Dichloräthan im Gaszustande im Temperaturgebiet von 333—453° abs., daß die Molpolarisation dieses Stoffes vollkommen normales Verhalten zeige, d. h. das 1,2 Dichloräthan ein temperaturunabhängiges Moment besitze. Die von mir[2]) gefundene Abweichung von der linearen Abhängigkeit der Molpolarisation von der reziproken Temperatur bei tiefen Temperaturen (in Hexanlösung) wird von ihm als Assoziationseffekt gedeutet.

Hierzu möchte ich bemerken:

I. Starke Assoziation ist bei 1,2 Dichloräthan aus folgenden Gründen nicht mehr wahrscheinlich:

1. Aus meinen Versuchen haben sich irgendwelche Anzeichen starker Assoziation nicht ergeben. Der Verlauf der Polarisations-Temperaturkurve blieb bei den verschiedenen Konzentrationen von 1,5—3,5 Molprozenten (darunter auch unveröffentlichten Messungen) innerhalb der Meßfehler parallel, was das empfindlichste Merkmal auf Assoziationsfreiheit darstellt. Ebenso zeigte

1) Diese Zeitschr. **32**, 21, 1931.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. B **8**, 27, 1930 (im folgenden l. c.).

die Dichte vollkommen normales Verhalten. (Vgl. l. c. S. 42)[1]).

In Benzol habe ich sogar bis 7,3 Molprozente hinauf untersucht, ohne Assoziation finden zu können.

2. Mit einem optischen Anteil der Polarisation von etwa 20 ccm würde sich (unter der Sängerschen Voraussetzung des Momentes o für das Doppelmolekül) aus den Sängerschen Daten für Atmosphärendruck ein Assoziationsgrad von etwa 50 Proz. und damit eine Abweichung vom Gasgesetz von etwa 25 Proz. ergeben. Dies wird nicht einmal von den assoziierenden Alkoholen usw. erreicht, wo die Abweichungen vom Gasgesetz bei ungefähr analogem Siedepunkt bei gleicher Temperatur nur etwa 2—3 Proz. betragen[2]). Die Troutonsche Konstante hingegen, die ja auch einen ungefähren Anhalt für Assoziation gibt, ist bei 1,2 Dichloräthan nur etwa 23 gegen 27 bei Äthylalkohol[3]).

3. Auch die von Rosanoff und Easley[4]) ausgeführte Messung der Partialdrucke des binären Systems Benzol-1,2-Dichloräthan zeigt vollkommen lineare Abhängigkeit der Partialdrucke der Komponenten vom Mischungsverhältnis, also strenge Befolgung der einfachen additiven Mischungsregel. Assoziation von 1,2-Dichloräthan müßte sich durch deutlich merkbare Abweichung von der Mischungsregel zeigen.

II. Wenn man trotzdem mit R. Sänger annimmt, daß 1,2-Dichloräthan stark assoziiert sei, so gelangt man bei korrektem Vorgehen keineswegs zu einer strengen Linearität der Molpolarisation in der Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

Denn:

1. Wenn die Molpolarisation von der Konzentration abhängt, so kann man ihren Temperaturverlauf überhaupt nur an solchen Werten untersuchen, die auf den Druck o extrapoliert sind. Das ist bei keinem der Sängerschen Werte geschehen. Dies beweist auch der falsche optische Anteil der Polarisation, den Sänger findet.

2. Unter der Annahme starker Assoziation ist die Verwendung der van der Waalsschen Gleichung zur Ermittelung der Temperaturabhängigkeit der Dampfdichte, die direkt in die Molpolarisation eingeht, sicher nicht richtig[1]).

III. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse von R. Sänger ist also der genaue Temperaturverlauf der Molpolarisation aus den angeführten Gründen noch nicht angebbar. Alle daraus gezogenen Schlüsse sind somit nicht stichhaltig. Speziell das von verschiedenen Autoren[2]) gefundene extrem hohe Moment von $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ e.st.E. für 1,2-Dichloräthan in Benzol läßt sich mit seinen Anschauungen schwer vereinen.

Vorläufig sehe ich daher keinen Grund, die in meiner Arbeit (l. c.) angegebenen Folgerungen über die Behinderung der freien Drehbarkeit irgendwie einzuschränken.

1) Die Verringerung von im Gaszustand vorhandener Assoziation durch Lösung wird von Sänger (S. 25) bei weitem unterschätzt. Die Diel. K. des Lösungsmittels von etwa 2 drückt das gegenseitige Potential der Moleküle auf die Hälfte herab. Da es auf das Verhältnis des gegenseitigen Potentials zur mittleren thermischen Energie ankommt, werden die gesamten Verhältnisse so verschoben, als ob im Gaszustand die doppelte absolute Temperatur vorläge.

2) A. Eucken und L. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chemie B **5**, 452, 1929.

3) Nach den Verdampfungswärmen von H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 791.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 674, 1909.

1) Vgl. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Phys. S. 166.

2) L. Meyer l. c., J. Williams, Zeitschr. f. phys. Chem. **138**, 75, P. Groß, angegeben in P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1929.

Göttingen, Phys. Chem. Inst. der Universität.

(Eingegangen 29. Januar 1931.)

Über den Ramaneffekt des Hydroxyl-Ions.

Von Leonard A. Woodward.

Obwohl die Ramaneffekte einer großen Anzahl von Ionen in wäßriger Lösung gemessen worden sind[1]), scheint der Effekt des *OH*-Ions in Lösung in der bisherigen Literatur (so weit es mir bekannt geworden ist) nicht beschrieben zu sein.

Mit einem lichtstarken Spektrographen (relative Öffnung 1:1,5) habe ich konzentrierte Lösungen von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd untersucht. In beiden Fällen wurde dieselbe Frequenz, $\Delta\nu = 3615 \pm 25\ \mathrm{cm}^{-1}$, gefunden, die dem Hydroxylion wohl zugeschrieben werden darf. Die Ramanlinien wurden von einem starken kontinuierlichen Spektrum begleitet. Bei *NaOH* (10,4 N.) und *KOH* (12,6 N.) trat die oben angegebene Frequenz allein auf, ohne den Effekt des Wassers. Nach Verdünnung zur halben Konzentration wurde dieselbe Frequenz wieder beobachtet, in diesem Falle auf den langwelligen Rändern der gleichzeitig erscheinenden Wasserbanden.

Ausgemessen wurden in jedem Falle mehrere mit verschiedenen Expositionszeiten aufgenommene Platten. Die Mittelwerte sind in der Tabelle enthalten.

1) Verzeichnis der Literatur bis Juni 1930; siehe S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 237, 1930.

Tabelle.

Lösung	Erregerlinie		Ramanlinie		$\Delta\nu$ (cm^{-1})
	λ (Å.E.)	ν (cm^{-1})	λ (Å.E.)	ν (cm^{-1})	
NaOH (10,4 N.)	3654,8 | 3650,2	27353 | 27388	4207	23763	3608 (Mittel)
	4046,8	24705	4744	21073	3632
	4358,3	22938	5172	19330	3608
KOH (12,6 N.)	3654,8 | 3650,2	27353 | 27388	4206	23769	3602 (Mittel)
	4046,8	24705	4741	21087	3618
	4358,3	22938	5169	19341	3597

Der mittlere $\Delta\nu$-Wert ($3615 \pm 25\ cm^{-1}$) läßt sich durch Ausmessung der Platten nicht genauer bestimmen, und zwar aus folgenden Gründen: Die Frequenz kommt im Spektrum dreimal als diffuse Linie vor. Die erste ist von zwei ungefähr gleich intensiven primären Quecksilberlinien (λ = 3650,2 und 3654,8 Å.) angeregt und besteht deshalb aus zwei Linien, die aber wegen ihrer Unschärfe nicht getrennt sind. Es kann also nur ein Mittelwert gemessen werden. Die zweite Ramanlinie (von $\lambda = 4046{,}8$ Å. angeregt) liegt bei etwa $\lambda = 4742$ Å. und ist von dem in diesem Gebiet sehr stark auftretenden kontinuierlichen Spektrum so bedeckt, daß sie nur mit Schwierigkeit ausgemessen werden kann. Die dritte Ramanlinie (von $\lambda = 4358{,}3$ Å. angeregt) liegt im Grün-Gelb, in welchem Gebiet der benutzte Spektrograph eine so kleine Dispersion hat, daß eine genaue Bestimmung der Wellenlänge überhaupt nicht möglich ist.

Vor kurzem hat Krishnamurti[1]) den Ramaneffekt an *NaOH*-Kristallen untersucht. Er findet scharfe Linien mit $\Delta\nu = 3630\ cm^{-1}$. Dieser Wert stimmt angenähert mit dem in Lösung gefundenen überein, so daß man auch die Kristallfrequenz dem *OH*-Ion zuschreiben muß.

Es ist nun von Interesse die Frequenz des Hydroxylions mit der Frequenz einer nicht-ionisierten *OH*-Gruppe zu vergleichen. Wasser z. B. gibt breite Ramanbanden[2]) mit mittlerem $\Delta\nu$-Wert = etwa $3410\ cm^{-1}$. Die Banden sind im Falle von Kristallwasser durch zwei schärfere Komponenten ersetzt[3]), deren $\Delta\nu$-Werte etwa $3400\ cm^{-1}$ und $3490\ cm^{-1}$ sind. Da wir es hier mit dem Effekt einer gebundenen *OH*-Gruppe zu tun haben, ist es bemerkenswert, daß bei organischen Substanzen keine entsprechende Frequenz für die gebundene *OH*-Gruppe gefunden wird; oder höchstens nur bei Methylalkohol, wo Dadieu und Kohlrausch eine Bande mit $\Delta\nu = 3388 \pm 85\ cm^{-1}$ angeben[1]). Wir sehen, daß der $\Delta\nu$-Wert des *OH*-Ions wesentlich größer ist als der Wert für eine gebundene *OH*-Gruppe. Es ist daher merkwürdig, daß für die $C \equiv N$-Bindung die Verhältnisse genau umgekehrt liegen[2]). Das *CN*-Ion hat einen wesentlich kleineren $\Delta\nu$-Wert ($2081\ cm^{-1}$) als die gebundene *CN*-Gruppe (2200 bis $2300\ cm^{-1}$). Es scheint keine Erklärung für diesen Unterschied vorzuliegen.

An einer 25proz. wäßrigen Lösung von Ammoniak haben Carelli, Pringsheim und Rosen[3]) zwei Ramanlinien ($\Delta\nu$ ungefähr = 3315 und $3385\ cm^{-1}$) beobachtet. Da NH_3 im gasförmigen Zustand $\Delta\nu = 3334\ cm^{-1}$ hat[4]), gehört die erste Linie mit großer Wahrscheinlichkeit dem gelösten NH_3-Molekül zu. Die Autoren machen die Bemerkung, daß die zweite Linie vielleicht dem *OH*-Ion zuzuschreiben sei. Dies scheint aber unmöglich zu sein; denn erstens ist das Ammoniakhydroxyd nur sehr schwach dissoziiert, und zweitens liegt der oben gefundene Wert für das *OH*-Ion viel höher. Wenn die betreffende Linie nicht die Wasserbande ist (es wurde nicht angegeben, ob sie diffus ist), so ist sie wohl der gebundenen *OH*-Gruppe des undissoziierten NH_4OH-Moleküls zuzuordnen.

1) P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 651, 1930.
2) Literatur siehe E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **31**, 699, 1930.
3) C. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Zeitschr. f. Phys. **65**, 289, 1930.

1) Wien. Ber. **139**, 80, 1930.
2) A. Petrikaln u. J. Hochberg, Zeitschr. phys. Chem., Abt. B. **8**, 440, 1930; A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **139**, 167, 1930.
3) Zeitschr. Phys. **51**, 511, 1928.
4) R. G. Dickenson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

Phys. Inst. der Univ. Leipzig.

(Eingegangen 3. Februar 1931.)

Über die Elektronenbeugung am 1,2-Dichloräthan.

(Bemerkung zu den Versuchen von R. Wierl[1]).

Von Ernst Bergmann und Leo Engel.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Daß in Verbindungen des allgemeinen Typus CH_2X-CH_2X — zu dessen einfachsten Vertretern das 1,2-Dichloräthan ($X = Cl$) gehört — sich die beiden Molekülhälften in ungehemmter Rotation um die C-C-Bindung als Achse befinden, ist eine Annahme, die allen chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen widerspricht. Man wird vielmehr vermuten, daß solchen Äthanderivaten eine stabile räumliche Konfiguration zukommt — genau so wie den entsprechenden Äthylenen —, und zwar weisen die chemischen Erfahrungen auf die trans-Lage oder eine dieser ähnliche Konfiguration als die bevorzugte Anordnung hin.

Aus den vorliegenden Dipolmessungen an Verbindungen des angegebenen Typus zogen wir vor einiger Zeit[2]) den Schluß, daß die fragliche räumliche Konfiguration in allen Fällen durch etwa denselben Winkel β charakterisiert ist, um den man die eine Molekülhälfte aus der Lage möglichster Näherung der Substituenten X gegen die andere verdrehen muß, um das Modell mit dem realen Molekül zur Deckung zu bringen[3]). Dieser Winkel hat im Durchschnitt die Größe $\beta = 130^0$.

Zu etwa derselben Zahl führt die Auswertung der von Debye[4]) gemessenen Röntgeninterferenzen am 1,2-Dichloräthan, aus denen sich der Abstand der beiden Chloratome zu 4,4 Å ergibt. Dipolmessung und röntgenographische Untersuchung führen also übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß das 1,2-Dichloräthan durch eine und nur eine transähnliche Konfiguration charakterisiert ist.

Die Auswertung des erwähnten Abstandes gestaltet sich folgendermaßen: Wir lassen die beiden Kohlenstoffatome zusammenfallen und beschreiben die Orte der beiden Chloratome in Polarkoordinaten, indem wir den aliphatischen C-Cl-Abstand b und den Tetraederwinkel ω nennen:

$$b;\ 180 - \omega;\ 0 \qquad (1)$$

$$b;\ \omega;\ \beta. \qquad (2)$$

Umrechnung auf rechtwinklige Koordinaten liefert die Zahlentripel:

$$b\sqrt{\frac{8}{9}};\ 0;\ \frac{b}{3} \qquad (1)$$

$$b\cos\beta\sqrt{\frac{8}{9}};\ -b\sin\beta\sqrt{\frac{8}{9}};\ -\frac{b}{3}. \qquad (2)$$

Jetzt ziehen wir die beiden C-Atome wieder auf den bekannten Abstand $c = 1{,}52$ Å auseinander, d. h. vergrößern (bei 1) bzw. verkleinern (bei 2) die z-Koordinate um $\frac{c}{2}$. Der Abstand r der beiden Chloratome ergibt sich dann:

$$r = \sqrt{\frac{16b^2}{9}(1-\cos\beta) + \left(\frac{2b}{3}+c\right)^2}$$

$$\cos\beta = \frac{16b^2 - 9r^2 + (2b+3c)^2}{16b^2}.$$

Da b aus geometrischen Gründen mit dem Cl-Cl-Abstand des Tetrachlorkohlenstoffs $a = 3{,}1$ Å[1]) durch die Beziehung $b = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$ verknüpft ist, ergibt sich für b 1,90 Å, für β 140°.

Die schöne Methode der Elektronenbeugung hat hingegen Wierl zu der prinzipiell verschiedenen Aussage geführt, daß 1,2-Dichloräthan nicht eine, sondern zwei stabile Konfigurationen besitze, die cis- und die trans-Lage, und daß der Dampf dieser Verbindung unter allen Versuchsbedingungen ein hälftiges Gemisch der beiden Stereoisomeren darstelle. Wir werden im folgenden zeigen, daß die Ergebnisse von Wierl keineswegs zwangläufig zu dieser überraschenden Folgerung führen[2]). Man kann ohne Bedenken auch weiterhin annehmen, daß die stabile Lage des 1,2-Dichloräthans ausschließlich durch einen Winkel β charakterisiert ist.

Die von den genannten Autoren verwendeten Elektronen besitzen nämlich einen so hohen Impuls, daß jedes Streuung verursachende Molekül A eine kinetische Energie erhält, die unvergleichlich viel größer ist als die mittlere kinetische Energie der Brownschen Bewegung. Diese gespeicherte Energie vermag bei einem Zusammenstoß mit einem Molekül B ohne weiteres die Rotation um die C-C-Bindung anzuregen. Trifft nun ein Elektron im Beugungsversuch auf ein solches Molekül B, das an sich von Molekülen A nicht verschieden und nur

1) Physik. Zeitschr. **31**, 366, 1930. Zeitschr. Elektrochem. **36**, 675, 1930; Naturwissenschaften **18**, 778, 1930.

2) Zeitschr. phys. Chem. B **8**, 111, 1930.

3) Aus dem von O. Hassel und Eide, Tidskrift for Kjemi og Bergvesen **10**, 93, 1930 zu 0,36 gefundenen Dipolmoment des 1,2-Diphenyläthans (Dibenzyl) ergibt sich mit dem Moment 0,4 für aliphatisch gebundenen Wasserstoff in ähnlicher Rechnung ungefähr der gleiche Wert für β.

4) Physik. Zeitschr. **30**, 84, 1929; **31**, 142, 1930; Ber. Sächs. Ak. Wiss. math.-phys. Kl. **81**, 29, 1929; Zeitschr. Elektrochem. **36**, 612, 1930.

1) P. Debye, l. c.

2) Dasselbe hat kürzlich (Zeitschr. angew. Chem. **43**, 747, 1930) L. Meyer vermutet. Wir haben es trotzdem für richtig gehalten, unsere Überlegungen kurz mitzuteilen, weil die von Meyer gemachte Voraussetzung, daß bei den Wierlschen Versuchen der thermische Ausgleich während der Dauer einer Rotation nicht erreicht wird, nicht bewiesen ist.

unter den obwaltenden Bedingungen „angeregt" ist, so erhält man, weil der cis-Lage als der instabilsten die größte Verweilzeit zukommt, ein Beugungsbild der cis-Form. Ein solcher Zusammenstoß kommt relativ häufig vor, da beim Versuch — wie sich aus der kurzen Belichtungszeit ergibt — relativ viele Elektronen in der Zeit- und Volumeinheit gestreut werden.

Ein Elektron der Masse m (Ruhmasse m_0) und der Geschwindigkeit v werde an einem Molekül (Masse M) unter dem Winkel φ gestreut derart, daß nach der Streuung das Molekül die Geschwindigkeit V, das Elektron die Geschwindigkeit $v-\Delta v$ besitzt. Die drei Impulse (Elektron vor und nach dem Stoß, Molekül nach dem Stoß) müssen wegen des Impulssatzes ein Dreieck bilden, in dem nach dem Cosinussatz gilt:

$$M^2V^2 = m^2v^2 + m^2(v-\Delta v)^2 - 2m^2v(v-\Delta v)\cos\varphi. \quad (1)$$

Da $\Delta v \ll v$, ist die gesuchte kinetische Energie E des Moleküls

$$E = \frac{MV^2}{2} = \frac{m^2v^2}{M}(1-\cos\varphi). \quad (2)$$

Aus

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

und

$$(m-m_0)c^2 = eP$$

(e Elektronenladung, c Lichtgeschwindigkeit, P Potential, das die Elektronen durchlaufen haben) folgt

$$v^2 = c^2\frac{2ePm_0c^2 + e^2P^2}{(m_0c^2+eP)^2} \quad (3)$$

und durch Einsetzen in (2)

$$E = \frac{eP(2m_0c^2+eP)}{c^2M}(1-\cos\varphi). \quad (4)$$

Mit $e = 4{,}77\times10^{-10}$; $P = 150$; $m = 8{,}99\times10^{-28}$; $M = 1{,}648\times10^{-22}$ ergibt sich $E = 8{,}14\times10^{-13}(1-\cos\varphi)$ Erg. Der Maximalwert, den E erreicht, ist also $1{,}6\times10^{-12}$ Erg. (Zum Vergleich sei kT danebengestellt, es ist $4{,}06\times10^{-14}$ Erg.[1]).

Bei der Debyeschen Röntgenstrahluntersuchung am 1,2-Dichloräthan kann naturgemäß der erläuterte Effekt nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maße auftreten, weil die kinetische Energie, die ein Molekül bei der Abbeugung eines Lichtquants erhält, erheblich geringer ist als die mittlere Energie der Brownschen Bewegung. Ein schwacher Wierl-Effekt kann ohne weiteres durch die Wirkung von Sekundärelektronen erklärt werden.

Es gilt jetzt nämlich die zu (1) analoge Beziehung (ν Frequenz der Röntgenstrahlung)

$$M^2V'^2 = \frac{h^2\nu^2}{c^2} + \frac{h^2(\nu-\Delta\nu)^2}{c^2} - 2\frac{h^2}{c^2}\nu(\nu-\Delta\nu)\cos\varphi \quad (1a)$$

und wegen $\Delta\nu \ll \nu$

$$E = \frac{MV'^2}{2} = \frac{h^2\nu^2}{c^2M}(1-\cos\varphi). \quad (2a)$$

Mit $h = 6{,}55\times10^{-27}$; $\nu = 1{,}95\times10^{18}$; $c = 3{,}00\times10^{10}$; $M = 1{,}648\times10^{-22}$ ergibt sich $E = 1{,}10\times10^{-15}(1-\cos\varphi)$ Erg (Maximalwert $2{,}20\times10^{-15}$ Erg), also klein gegen kT.

Zusammenfassung.

Die Elektronenbeugungsversuche von Wierl am 1,2-Dichloräthan lassen sich unter der Annahme deuten, daß die Moleküle im unangeregten Zustand nur eine stabile Konfiguration besitzen und nur unter den Versuchsbedingungen teilweise in einer zweiten Anordnung erscheinen. Im Gegensatz zu der Hypothese von Wierl, daß das 1,2-Dichloräthan ein Gemisch zweier Stereoisomerer darstelle, steht die skizzierte Auffassung im Einklang mit den Debyeschen Röntgenstrahlversuchen am 1,2-Dichloräthan, mit den Dipolmessungen an dieser Substanz und strukturell ähnlichen Verbindungen und vor allem mit den mannigfachen Erfahrungen der organischen Chemie.

(Eingegangen 22. November 1930.)

[1]) Der Überschuß von E über $\frac{3}{2}kT$, die mittlere Energie der Brownschen Bewegung, scheint uns hinreichend groß, um die Rotation in dem angegebenen Sinne anzuregen. Eine Prüfung dieser Annahme durch das Experiment ist möglich, wenn man den Wierlschen Versuch mit sinkender Elektronengeschwindigkeit wiederholt. Dabei müßte der beobachtete Effekt bis zum Verschwinden abnehmen. Aus der Maximalgeschwindigkeit, bei der kein Effekt auftritt, läßt sich dann die Energie berechnen, die zur Anregung der Rotation erforderlich ist. Bei einer Elektronengeschwindigkeit von 1800 V muß jedenfalls der Effekt verschwinden, da für diese Voltzahl $E = \frac{3}{2}kT$ ist.

Gesuche.

Physiker

mit mehrjähriger Laboratoriumstätigkeit und besonderer Erfahrung im Bau von Präzisions-Meßgeräten sucht entsprechende Tätigkeit.

Angebote unter **S. H. 36** an den Verlag der Physikal. Zeitschrift

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.